

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 33 • HEFT 7 • DEZEMBER 1938

## *Über ein Kreiselmodell des Elektrons und seine Anwendung auf die Zerstrahlungswahrscheinlichkeit von Elektron-Positron-Paaren*

Von **H. Hönl**

(Mit 3 Abbildungen)

### § 1. Charakterisierung des Elektronenmodells. Problemstellung

Die Diracsche Theorie des Elektrons und Positrons<sup>1)</sup>, welche das Spinphänomen als Ausfluß des Relativitätspostulats erscheinen läßt, entspricht den Anforderungen der heutigen Atomphysik in so vollkommener Weise, daß es überflüssig erscheinen könnte, nach einem Modell des Elektrons zu fragen. In der Tat beschreibt diese Theorie nicht nur alle Einzelheiten der Feinstrukturen der optischen und Röntgenspektren mit bewunderungswürdiger Genauigkeit, sondern sie gibt auch Rechenschaft über die Vorgänge der Umwandlung energiereicher Lichtquanten in Elektron-Positron-Paare (Anderson), sowie über den umgekehrten (noch hypothetischen) Vorgang der Vernichtung derartiger Paare unter gleichzeitiger Aussendung energiereicher  $\gamma$ -Quanten. Trotz dieser Erfolge einer in sich geschlossenen Theorie scheint die Forderung eines den Bedürfnissen der Anschauungen entsprechenden Modells des Elektrons und Positrons nicht unberechtigt. Es mag in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß ein derartiges Modell nicht nur allgemein durch das Korrespondenzprinzip nahegelegt wird, sondern daß für die Entwicklung der Diracschen Theorie gerade die Aufstellung eines vorgängigen Modells in Gestalt der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese des Kreiselektrons von größter heuristischer Bedeutung gewesen ist.

Gemäß der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese<sup>2)</sup> hat man dem Elektron bekanntlich ein Impulsmoment von der Größe  $\frac{1}{2} \hbar$  (Spin) und ein entgegengesetzt gerichtetes magnetisches Moment von der Größe eines ganzen Bohrschen Magnetons ( $e \hbar / 2 m c$ ) zuzuschreiben.

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 117. S. 610. 1928; 118. S. 351. 1928.

2) G. E. Uhlenbeck u. S. Goudsmit, Naturwiss. 13. S. 953. 1925.

Diese Hypothese wird durch die Erfahrung unmittelbar bestätigt (anomale Zeemaneffekte, magneto-mechanische Effekte).

Im Gegensatz hierzu hat bei den Diskussionen über die Erfahrungen an Elektronen die Frage nach der Größe des Elektrons eine verhältnismäßig geringfügige Rolle gespielt — offensichtlich deswegen, weil die Erscheinungen keine unmittelbaren Schlüsse auf die Größe eines „Elektronenradius“ zuzulassen schienen. Definiert man den Elektronenradius  $r$  etwa in der Weise, daß man die Größe  $\pi r^2$  als den Streuquerschnitt des Elektrons gegen hinreichend langwelliges Licht ansieht, so ist einleuchtend, daß der „Elektronenradius“ dann weniger einen modellmäßigen Zug des Elektrons als vielmehr die Unbestimmtheit charakterisiert, mit Hilfe des Lichts den genauen Ort des Elektrons festzustellen. Der auf diese Weise definierte Elektronenradius<sup>1)</sup>

$$r = \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{e^2}{m c^2} = \sqrt{\frac{8}{3}} r_0$$

ist nun von derselben Größenordnung wie die Lineardimension einer zentralsymmetrischen Ladungsverteilung, deren elektrostatische Energie der Ruhenergie des Elektrons  $m c^2$  gleichgesetzt wird. Es ist daher allgemein üblich geworden, die Länge

$$(1) \quad r_0 = \frac{e^2}{m c^2}$$

als „Elektronenradius“ zu bezeichnen<sup>2)</sup>. Es ist jedoch schon von Uhlenbeck und Goudsmit (a. a. O.) darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Vorstellung einer rotierenden Ladungsverteilung mit dem Radius (1), welche durch ihre Rotation ein magnetisches Moment von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons erzeugt, als Modell des Elektrons widerspruchsvoll ist, da die Äquatorgeschwindigkeit des Elektrons dann die Lichtgeschwindigkeit etwa um einen Faktor  $10^2$  übertreffen müßte.

Ein Elektronenmodell mit einem Radius von der Größenordnung (1) besitzt jedoch, worauf zuerst Born und Schrödinger hingewiesen haben<sup>3)</sup>, noch den weiteren Mangel, daß sich die magnetische Energie etwa um einen Faktor  $10^4$  größer ergibt als die elektrostatische Energie der Elektronenladung. Es scheint daher naheliegend, anzunehmen, daß die Masse des Elektrons zu einem

1) M. Born, Naturwiss. 20. S. 269. 1932.

2) Es soll im Rahmen dieser Untersuchung nicht darauf eingegangen werden, welche physikalische Bedeutung der Länge  $r_0$  unabhängig von einem Modell des Elektrons zukommt. Vgl. hierzu W. Heisenberg, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 20. 1938.

3) M. Born u. E. Schrödinger, Nature (Lond.) 135. S. 342. 1935.

überwiegenden Teil von seiner magnetischen und nur zu einem geringen Teil von seiner elektrostatischen Energie herrührt. Setzt man daher die Ruhenergie  $mc^2$  des Elektrons der magnetischen Energie größenordnungsmäßig gleich, so wird man zu einer Neu-dimensionierung des Elektrons geführt. Aber der von Born und Schrödinger unternommene Versuch, den Elektronenradius auf diese Weise zu berechnen ( $r \approx 13,6 r_0$ ) muß ebenfalls daran scheitern, daß die Äquatorgeschwindigkeit des Elektrons die Lichtgeschwindigkeit noch immer erheblich übertrifft (etwa um das 5—10fache).

Die innern Widersprüche bei den bisherigen Dimensionierungen des Elektronenmodells sind von so grober Art, daß, wenn überhaupt von einem Elektronenmodell mit definiertem Radius sinnvoll gesprochen werden kann, diese Versuche kaum befriedigen können. Es ist daher vom Verf. vor kurzem eine Dimensionierung des Elektronenmodells vorgeschlagen worden<sup>1)</sup> welche die den bisherigen Modellen anhaftenden Schwierigkeiten zu vermeiden versucht. Wir wollen dieses Modell (im Gegensatz zu einem weiter unten zu besprechenden) als Modell I kennzeichnen. Es möge folgendermaßen charakterisiert werden:

**Modell I:** Das Elektron (und ebenso Positron) wird als eine rotierende, den Raum kontinuierlich erfüllende Ladungsverteilung aufgefaßt. Die zugrunde gelegte Hypothese besteht darin, daß die Äquatorgeschwindigkeit des Elektrons gerade gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist.

Hieraus, sowie aus der Tatsache, daß das Elektron ein Spinmoment von der Größe  $\frac{1}{2}$  besitzt, ergibt sich dann, daß der Elektronradius in der Größenordnung von

$$(2) \quad a_0 = \frac{\hbar}{mc}$$

angenommen werden muß. Das Verhältnis der nach (1) bzw. (2) berechneten „Elektronenradien“ ist die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante

$$(3) \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{r_0}{a_0}.$$

Der nach (2) berechnete Elektronenradius  $a_0$  ist also um den Faktor  $\frac{1}{\alpha} = 137$  mal größer als die Länge  $r_0$  und kommt damit in die Größenordnung der Compton-Wellenlänge  $\lambda_0 = 2\pi a_0$ . Es zeigt sich nunmehr, daß die Rotationsenergie des Elektrons gerade die Größenordnung der Eigenenergie  $mc^2$  besitzt, falls man diese auf

1) H. Hönl, Naturwiss. 26. S. 408. 1938.

mechanische, nicht elektromagnetische Weise berechnet. Denn da für die Kreisfrequenz der Rotation größenordnungsmäßig gilt:

$$(4) \quad \omega_0 \simeq \frac{c}{a_0} \simeq \frac{m c^2}{\hbar}$$

und das Impulsmoment  $J$  andererseits gleich  $\frac{1}{2} \hbar$  ist, so wird die Energie der Rotation

$$(5) \quad E_r \simeq \omega_0 J \simeq m c^2.$$

Die elektrostatische Energie  $E_e$  ist bei der Dimensionierung (2) des Modells um einen Faktor von der Größenordnung  $\alpha$  kleiner als  $m c^2$  und kann daher näherungsweise vernachlässigt werden. Dasselbe gilt aber auch für die magnetische Energie  $E_m$  des Systems:

$$(6) \quad E_e \simeq E_m \simeq \alpha \cdot m c^2.$$

Zunächst ergibt eine elementare geometrische Überlegung, daß das magnetische Moment  $M$  von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons ist:

$$(7) \quad M \simeq e a_0 \simeq \frac{e \hbar}{2 m c},$$

wie zu erwarten ist. Für die magnetische Energie folgt hieraus (durch Integration über die magnetische Feldenergie  $\frac{1}{2} \int B^2 / 8\pi$ )<sup>1)</sup>:

$$E_m \simeq \frac{M^2}{a_0^3} \simeq \frac{(e a_0)^2}{a_0^3} = \frac{e^2}{a_0} = \frac{e^2}{\hbar c} m c^2 = \alpha \cdot m c^2.$$

Für das Modell ist somit bezeichnend, daß weder die elektrische noch die magnetische Energie hinreicht, für die Eigenenergie des Elektrons aufzukommen, daß also der überwiegende Anteil der Eigenenergie nicht elektromagnetischen Ursprungs ist. Das vielleicht Befremdende dieser Auffassung wird wohl durch den Hinweis abgeschwächt, daß durch die Entdeckung ungeladener träger Teilchen (Neutronen) die Auffassung vom elektromagnetischen Ursprung der Trägheit jedenfalls weitgehend fraglich geworden ist.

Die im vorstehenden entwickelten größenordnungsmäßigen Beziehungen scheinen jedoch eine Verschärfung zuzulassen, welche es nahelegen, die Züge des Modells I abzuändern. Wir wollen das so abgeänderte Modell als Modell II dem eben besprochenen gegenüberstellen und es folgendermaßen charakterisieren:

1) In der vorläufigen Mitteilung des Verf. (a. a. O.) wurde die Rotationsenergie mit der magnetischen Energie irrtümlicherweise als identisch angesehen. Die Born-Schrödingersche Berechnung des Elektronenradius, welche auf der Gleichsetzung von magnetischer und Selbstenergie beruht und dabei zu einem von (2) verschiedenen Ergebnis führt, ist in sich konsequent, wie hier ausdrücklich bemerkt werden soll.



Modell II: Die grundlegende Annahme soll darin bestehen, daß — ein „makroskopisch“ ruhendes Elektron (oder Positron) vorausgesetzt — ein „Massenpunkt“, ein fingiertes Zentrum im Abstand

$$(2') \quad a = \frac{\hbar}{2mc}$$

mit Lichtgeschwindigkeit umkreist. Seine Masse sei gleich der Ruhmasse des Elektrons  $m$ <sup>1)</sup>.

Bei dieser Annahme wird nämlich einerseits das Impulsmoment genau gleich  $\frac{1}{2}\hbar$ , während andererseits die Umlauffrequenz

$$(4') \quad \omega = \frac{c}{a} = \frac{2mc^2}{\hbar}$$

und daher die Energie der Rotation genau gleich  $mc^2$  wird:

$$(5') \quad E_r = c \cdot \frac{J}{a} = \omega J = mc^2.$$

Das magnetische Moment ergibt sich bis auf den anomalen Faktor 2 als übereinstimmend mit dem Bohrschen Magneton:

$$(7') \quad M = ea = \frac{e\hbar}{2mc}.$$

Das Modell II des umlaufenden Massenpunktes unterscheidet sich von dem oben skizzierten Modell I der rotierenden Ladungsverteilung trotz der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung der maßgebenden Größen doch grundsätzlich. Der Unterschied kommt vor allem darin zum Ausdruck, daß die zweite Fassung eine Rückkehr zum *Punktelektron* bedeutet. Es scheint dann aber nicht mehr ohne weiteres möglich, dem Massenpunkt zugleich eine Punktladung (oder überhaupt eine Ladung mit Lineardimensionen  $\leq r_0$ ) anzuhängen, da eine solche Ladung zu einer unendlich großen (bzw.  $mc^2$  übertreffenden) Selbstenergie führen müßte. Diese Schwierigkeit wäre jedoch nur vom Standpunkt einer rein elektrodynamischen Auffassung der Materie sehr ernst zu nehmen, von der wir uns hier weitgehend entfernen. Wir wollen daher von der elektrostatischen und magnetischen Energie des Systems hier ganz absehen. Andererseits muß jedoch betont werden, daß bei der Berechnung des magnetischen Moments des Elektrons eine Anleihe an die gewöhnliche Elektrodynamik gemacht worden ist.

Wie in einer weiteren Untersuchung gezeigt werden soll<sup>2)</sup>, dürfte Modell II in einer sehr weitgehenden, bis in feine Einzelheiten verfolgbaren korrespondenzmäßigen Analogie zum Verhalten des

1) Masse  $m$  bei der Lichtgeschwindigkeit  $c$ ! Die „eigentliche“ Ruhmasse des Massenpunktes ist also wie beim Photon gleich Null.

2) Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von A. Papapetrou und dem Verf.

Diracschen Elektrons stehen. Auf die seltsam verwickelten Verhältnisse, die für das Diracsche Elektron schon im kräftefreien Fall charakteristisch sind, ist zuerst von Schrödinger hingewiesen worden; die Bewegung selbst ist von Schrödinger als eine Art „Zitterbewegung“ beschrieben worden<sup>1)</sup>. Es hat den Anschein, daß die Eigentümlichkeiten dieser „Zitterbewegung“ durch das Modell des umlaufenden Massenpunktes weitgehend anschaulich gedeutet werden können. Wir möchten vor allem aus diesem Grunde — von den aus der Quantentheorie entspringenden Einwänden gegen eine kontinuierliche rotierende Ladungsverteilung ganz abgesehen — dem Modell II gegenüber Modell I den Vorzug geben und die aus der Elektrodynamik sich erhebenden Bedenken daher einstweilen zurückstellen.

Im folgenden § 2 soll zunächst die Hypothese eingeführt werden, daß die Kinematik des Elektrons *nach Analogie* der Bewegungsgesetze des symmetrischen Kreisels beschrieben werden kann<sup>2)</sup>. Dabei muß jedoch vorläufig darauf verzichtet werden, diese Annahme aus dynamischen Bewegungsgleichungen für das Elektronenmodell näher zu begründen. *Unser Ziel ist der Nachweis, daß die genannte Hypothese ausreicht, um die Zerfallswahrscheinlichkeit von Elektron-Positron-Paaren in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit einer zuerst von Fermi und Uhlenbeck<sup>3)</sup> aus der Diracschen Theorie abgeleiteten Formel korrespondenzmäßig zu berechnen* (§ 3). Dieser Nachweis gelingt jedoch nur bei Annahme eines Elektronenmodells mit dem Radius (2) bzw. (2') und der für dieses Modell charakteristischen Energiegleichung (5) bzw. (5'). Es dürfte daher vielleicht gerechtfertigt sein, die Ausführungen dieser Arbeit als eine Stütze zugunsten des in diesem Paragraphen charakterisierten Elektronmodells anzusehen.

## § 2. Eine die Kreiselbewegung des Elektrons (und Positrons) betreffende Hypothese

Die allen folgenden Überlegungen zugrunde liegende Hypothese soll darin bestehen, daß das Verhalten des Elektrons (und Positrons)

1) E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 416.

2) Natürlich soll hiermit nicht gesagt werden, daß das Elektron als „starrer Körper“ aufgefaßt werden soll. Bekanntlich läßt sich nach der Relativitätskinematik ein zeitlich veränderlicher Rotationszustand eines starren Körpers nicht in widerspruchsfreier Weise beschreiben. Es mag daher vielleicht als ein Vorteil des Modells II aufgefaßt werden, daß es sie von der Fiktion eines starren Körpers als Modell des Elektrons befreit.

3) E. Fermi u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 44. S. 510. 1933. Vgl. auch die genaueren Rechnungen von Y. Nishina, S. Tomonaga u. H. Tamaki, Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Research (Tokyo) 24. Suppl. S. 7. 1934.

gegenüber Störungen durch äußere Felder in kinematischer Hinsicht analog sein soll dem Verhalten eines schnell rotierenden symmetrischen Kreisels bei äußerem Zwang. Diese Annahme setzt voraus, daß schon das *kräftefreie* Elektron außer seiner normalen Rotation um die „Figurenachse“ eine allgemeinere „Poinotbewegung“ ausführen kann, bei welcher die Rotationsachse  $R$  und die Achse des Impulsmoments  $J$  weder mit der Figurenachse  $F$  noch unter sich zusammenfallen. Da wir jedoch über die „Gestalt“ des Elektrons keine speziellen Voraussetzungen machen wollen, soll die relative Lage der jedenfalls in einer Ebene liegenden drei Achsen  $F, J, R$  im übrigen unbestimmt bleiben. Entscheidend für die Kinematik der Kreisellbewegung wird jedoch die Annahme sein,



Abb. 1. Mögliche Anordnung von Rotationsachse ( $R$ ), Impulsachse ( $J$ ), magnetischer Achse ( $M$ ) und Figurenachse ( $F$ ) bei der kräftefreien Bewegung des Kreiselektrons.  
a) allgemeiner Fall, b) vereinfachter Spezialfall (Kugelkreisell)

daß bei der allgemeinen Poinotbewegung magnetisches Moment  $M$  und Impulsmoment  $J$  (Spin) nicht mehr der Richtung nach zusammenfallen<sup>1)</sup>. Eine mögliche Anordnung der vier Achsen  $F, J, R, M$  zeigt Abb. 1a. Da wir jedoch unsere Überlegung so einfach wie möglich gestalten und jede unnötige Komplizierung vermeiden wollen, wird es für die folgenden größenordnungsmäßigen Abschätzungen jedenfalls ausreichend sein, wenn wir  $R$  mit  $J$  und  $M$  mit  $F$  zusammenfallen lassen. (Abb. 1b.) Das Zusammenfallen der Achsen  $J$  und  $R$

1) Diese Annahme mag etwa so plausibel gemacht werden: Aus der Tatsache der anomalen Zeemaneffekte (und verwandter Erscheinungen) folgt zunächst nur, daß der anomale Faktor 2 im Verhältnis von magnetischem und mechanischem Moment (Spin) jedenfalls für die normale Rotation des Elektrons um die Figurenachse mit großer Annäherung zutrifft. Besitzt die Drehgeschwindigkeit des Elektrons aber außer der in die Figurenachse fallenden noch eine andere Komponente, so scheint es wenig wahrscheinlich, daß für diese zweite Komponente ebenfalls der Faktor 2 maßgebend sein wird. In jedem anderen Falle müssen aber die Achsen des magnetischen und mechanischen Moments im allgemeinen auseinanderfallen und man kann annehmen, daß die magnetische Achse  $M$  des Elektrons zwischen die Figurenachse  $F$  und die Spinachse  $J$  zu liegen kommt.

besagt, daß wir den Elektronenkreisel einfachheitshalber als „Kugelmkreisel“ voraussetzen. Damit können wir unsere Hypothese dahin aussprechen, daß sich die Achsen des Impulsmoments und magnetischen Moments des Elektrons wie Rotationsachse und Figurenachse eines Kugelmkreisels verhalten sollen<sup>1)</sup>.

Greift an einem Punkte der Figurenachse eines symmetrischen bzw. Kugelmkreisels eine konstante äußere Kraft an, so führt der Kreisel bekanntlich diejenige Bewegung aus, welche nach dem Vorgang von Klein und Sommerfeld als *pseudoreguläre Präzession* bezeichnet wird<sup>2)</sup>. Sie besteht bei einem schnell rotierenden Kreisel darin, daß die Figurenachse die Rotationsachse in raschen Nutationsumläufen umkreist, während diese mit (im Zeitmittel) konstanter, aber (nach Maßgabe des einwirkenden Kraftmoments) im allgemeinen viel kleineren Umlaufgeschwindigkeit um die Richtung der äußeren Kraft einen Präzessionskegel beschreibt<sup>3)</sup>. Während die räumliche Lage und Öffnung des Präzessionskegels in jedem Augenblick durch die Richtung der einwirkenden Kraft bestimmt ist, hängt die Öffnung des im allgemeinen sehr engen Nutationskegels von den jeweiligen Anfangsbedingungen ab und wird bei zeitlichen Änderungen der äußeren Kräfte raschen Schwankungen unterworfen sein.

Diese für den Kreisel eigentümlichen Verhältnisse sollen nun sinngemäß auf das Kreiselektron übertragen werden. Als äußere Kraft kommt dabei in erster Linie die am Orte des Elektrons wirkende magnetische Kraft in Frage — sei es, daß diese als äußeres Magnetfeld gegeben ist, oder sei es, daß sie erst bei der Bewegung des Elektrons durch ein elektrisches Feld als „Schein-kraft“ auftritt — welche auf die Achse des magnetischen Moments bzw. die Figurenachse ein Kraftmoment ausübt. Sodann wird aber die Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung von wesentlicher Bedeutung sein, welche den Öffnungswinkel des Nutationskegels der magnetischen bzw. Figurenachse dauernd zu verkleinern sucht, da nach den Gesetzen der Elektrodynamik die Nutation der magnetischen Achse des Elektrons mit der Aussendung von Strahlung

1) Bei einem Kugelmkreisel hat die Figurenachse lediglich die Bedeutung einer im Kreiselkörper festliegenden Achse, welche um die Rotationsachse bzw. Impulsachse „präzediert“.

2) F. Klein u. A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels, B. G. Teubner, Leipzig 1897/1910. Vgl. insbesondere Kap. V.

3) Die Nutation wird auch vielfach als „Präzession 2. Ordnung“ bezeichnet, da sie der Präzession der Figurenachse bei der Poinsothbewegung im kräftefreien Fall entspricht. Es ist zweckmäßig, diese Auffassung für die folgenden Überlegungen im Auge zu haben!

verbunden ist. Gegenüber den Strahlungsverlusten infolge der raschen Nutationsbewegung sind die Strahlungsverluste infolge der langsam erfolgenden Präzession vernachlässigbar klein, da die ausgestrahlte Energie bekanntlich der vierten Potenz der Frequenz proportional ist.

Nach den kinematischen Gesetzen der (nicht relativistischen) Kreiseltheorie erfolgen die Nutationsumläufe der Figurenachse eines symmetrischen Kreisels mit einer Frequenz  $\omega_n$ , welche sich von der Frequenz  $\omega$  der Eigenrotation nur (nach Maßgabe der Trägheitsmomente) um einen Faktor von der Größenordnung 1 unterscheidet und für den Kugelkreisel sogar genau gleich 1 wird ( $\omega_n = \omega$ ). Dies bedeutet, daß wir für das ruhende Kreiselektron — zunächst jedenfalls größenordnungsmäßig — anzunehmen haben, vgl. (4'):

$$(8) \quad \omega_n = \omega = \frac{2 m c^2}{\hbar}.$$

Nach klassischer Auffassung würde demnach das Elektron fortwährend Strahlung dieser Frequenz emittieren, wobei die pro Zeiteinheit emittierte Energie durch die Amplitude der Nutation, d.h. durch den Öffnungswinkel des Nutationskegels bestimmt wird. Die korrespondenzmäßige Übersetzung dieser Behauptung in die Sprache der Quantentheorie besagt dann, daß das System Strahlungsquanten der Energie

$$(8') \quad \hbar \nu = \hbar \omega = 2 m c^2$$

emittiert. Prozesse dieser Art können aber nur Zerstrahlungsvorgänge von Elektron-Positron-Paaren sein, bei welchen — ein ruhendes Elektron-Positron-Paar vorausgesetzt — gerade die Energie  $2 m c^2$  in ein Strahlungsquant verwandelt wird<sup>1)</sup>.

Wir wollen daher weiterhin annehmen, daß die Frequenz der Nutationsumläufe des Elektronenkreisels — auch im extrem relativistischen Fall — genau durch (8) wiedergegeben wird. Die

1) Handelt es sich im Gegensatz hierzu um ein Elektron-Positron-Paar, dessen Komponenten in bezug auf den Schwerpunkt die Geschwindigkeit  $\pm v = \pm \beta c$  besitzen, so sind die scheinbaren Frequenzen der Rotation und Nutation für die beiden Teilchen im Schwerpunktsystem nach dem Dopplerprinzip  $\frac{2 m c^2}{\hbar} \cdot \frac{1 \pm \beta \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$ , wenn  $\vartheta$  den Winkel der Beobachtungsrichtung gegen die Verbindungslinie der Teilchen mißt. Der Mittelwert aus diesen Frequenzen  $\frac{2 m c^2}{\hbar \sqrt{1 - \beta^2}}$  entspricht korrespondenzmäßig genau der zusätzlichen kinetischen Energie der Teilchen im Schwerpunktsystem.

Berechnung der durch die Schwankungen der magnetischen Achse eines Elektrons oder Positrons pro Zeiteinheit ausgesandten Energie liefert dann nach Division durch die Quantenenergie  $\hbar\omega = 2mc^2$  ein Maß für die Zahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Wiedervereinigungsprozesse von Elektron-Positron-Paaren.

Fermi und Uhlenbeck<sup>1)</sup> betrachten den Durchgang von langsamen Positronen ( $\beta = \frac{v}{c} \ll 1$ ) durch ein Atom mit der Kernladung  $Z$  und berechnen hierfür den Wiedervereinigungsquerschnitt nach der Diracschen Theorie. Versucht man, den Vorgang der Wiedervereinigung von Elektron-Positron-Paaren für diesen Fall korrespondenzmäßig zu beschreiben, so wird man die pseudoreguläre Präzession der magnetischen Achse eines Positrons auf seiner klassischen Bahn durch das Atomfeld zu verfolgen und dabei die pro Bahnelement emittierte „Zerstrahlungsenergie“ zu berechnen haben. Dieser Energieanteil wird für die korrespondenzmäßige Abschätzung der Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung von Paaren ausreichend sein, ohne daß dabei die Rückwirkung des Positrons auf die Präzessionsbewegung der an den Kern gebundenen Elektronen explizite in Rechnung gesetzt zu werden braucht.

Bevor wir uns dieser Aufgabe zuwenden, soll hier noch die Dämpfungskonstante  $\gamma$  für das Abklingen der Nutation infolge der Strahlungsdämpfung entsprechend den Annahmen dieses Paragraphen abgeschätzt werden. Beim Durchgang eines Elektrons oder Positrons durch ein elektromagnetisches Feld wird von diesem Energie auf die Präzession und Nutation des Elektronen- bzw. Positronenkreisels übertragen. (Wir nennen diese Energieanteile  $E_p$  und  $E_n$ ). Während sich  $E_p$  nur „langsam“ ändert, wird  $E_n$  innerhalb der Abklingungszeit der Nutation  $\tau = \frac{1}{\gamma}$  auf dem  $e$ -ten Teil abgenommen haben (sofern nicht Störungen eine neue Anfachung der Nutation bewirken). Man sieht nun leicht, daß für den schnellen symmetrischen Kreisel größenordnungsmäßig der Zusammenhang

$$(9) \quad \delta^2 \approx \frac{E_n}{E_p}$$

zwischen dem Öffnungswinkel  $\delta$  des Nutationskegels und der Nutationsenergie  $E_n$  besteht<sup>2)</sup>. Andererseits läßt sich die pro Zeiteinheit stattfindende Energieabnahme  $dE_n/dt$  infolge der Strahlungsverluste

1) E. Fermi u. G. E. Uhlenbeck, a. a. O.

2) Daß die Beziehung (9) auch noch im extrem relativistischen Falle zu Recht besteht, soll bei anderer Gelegenheit gezeigt werden. Vgl. Anm. 2) S. 569.

rein elektrodynamisch berechnen. Eine einfache Rechnung liefert (magnetischer Dipol):

$$(10) \quad -\frac{dE_n}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\omega^4 M^2}{c^3} \delta^2$$

( $M$  magnetisches Moment). Aus (9) und (10) folgt demnach wegen (5) bzw. (5')

$$-\frac{dE_n}{dt} \simeq \frac{\omega^4 M^2}{c^3} \cdot \frac{E_n}{mc^2} = \gamma E_n$$

oder

$$(11) \quad \gamma \simeq \frac{\omega^4 M^2}{mc^5},$$

was mit Rücksicht auf (3), (7) und (8) auch in der Form geschrieben werden kann:

$$(11') \quad \gamma \simeq \alpha \cdot \frac{mc^2}{\hbar}.$$

Aus (11') ergibt sich unmittelbar, daß der Weg

$$c\tau = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{mc} = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_H,$$

auf dem die Energie  $E_n$  eines mit Lichtgeschwindigkeit bewegten Teilchens auf  $1/e$  seines Betrags abklingt, von der Größenordnung der Atomdurchmesser ist ( $a_H$  = Radius der Bohrschen Grundbahn im H-Atom). Da wir die Berechnung der Zerstrahlungsenergie unter der Voraussetzung ausführen werden, daß schon auf — mit dem Atomdurchmesser verglichen — kleinen Wegstrecken Gleichgewicht zwischen der Aufnahme von Feldenergie (in Gestalt der Energie  $E_n$ ) und der Abgabe von Strahlungsenergie stattfindet, so ist diese Voraussetzung demnach daran geknüpft, daß die Geschwindigkeit der Elektronen und Positronen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist ( $\beta \ll 1$ ). Unter der gleichen Voraussetzung sind auch die Rechnungen von Fermi und Uhlenbeck ausgeführt.

### § 3. Berechnung des Wiedervereinigungsquerschnitts eines Elektron-Positron-Paares beim Durchgang eines Positrons durch ein Atom. Vergleich mit der Formel von Fermi und Uhlenbeck

Relativ zu dem mit der Geschwindigkeit  $v$  das elektrische Feld eines Atoms  $\mathcal{E}$  durchsetzenden Positron existiert — von höheren Gliedern in  $v/c$  abgesehen — ein Magnetfeld

$$(12) \quad \mathfrak{H} = -\frac{1}{c} [v\mathcal{E}],$$



das auf die magnetische Achse (Figurenachse) des Positrons ein Drehmoment

$$(13) \quad \mathfrak{D} = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}] = -\frac{1}{c} [\mathfrak{M}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]]$$

ausübt ( $\mathfrak{M}$  = magnetisches Moment des Positrons), demzufolge das Positron um die augenblickliche Richtung von  $\mathfrak{H}$  zu präzedieren sucht. Ein für einen ruhenden Beobachter vorhandenes, mit der Geschwindigkeit  $v$  proportionales elektrisches Moment des Positrons<sup>1)</sup>, an welchem das elektrische Feld  $\mathfrak{E}$  angreift, verschwindet für einen mit dem Positron mitbewegten Beobachter, auf dessen Standpunkt wir uns daher im folgenden einfachheitshalber stellen wollen.

Da die Nutationsamplitude  $\delta$  von der zeitlichen Änderung von  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{D}$  am Orte des Positrons abhängen wird, entwickeln wir diese Größen in Potenzreihen nach der Zeit  $t$ , die wir mit dem linearen Gliede abbrechen:

$$(12') \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + (\dot{\mathfrak{H}})_0 t + \dots$$

$$(13') \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{D}_0 + (\dot{\mathfrak{D}})_0 t + \dots = \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1 + \dots,$$

wobei nach (13)

$$(14) \quad \mathfrak{D}_0 = [\mathfrak{M}\mathfrak{H}]_0$$

$$(15) \quad \mathfrak{D}_1 = (\dot{\mathfrak{D}})_0 t = \{[\mathfrak{M}\dot{\mathfrak{H}}]_0 + [\mathfrak{M}\dot{\mathfrak{H}}]_0\} t, \dots$$

Sofern wir von dem Einfluß der Strahlungsdämpfung zunächst absehen, soll die Bewegung des Positronenkreisels dann gemäß der dynamischen Grundgleichung der Kreiseltheorie

$$(16) \quad \dot{\mathfrak{J}} = \mathfrak{D} = \mathfrak{D}_0 + \mathfrak{D}_1 + \dots$$

erfolgen, wobei  $\mathfrak{J}$  den Vektor des Impulsmoments bedeutet ( $|\mathfrak{J}| = J$ ).

Wir betrachten zunächst den Fall  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$  und die zugehörige *reguläre Präzession* der Kreiselachse<sup>2)</sup>. Es ist für das Folgende von Bedeutung, den Winkel  $\delta_0$  zwischen Figurenachse  $F$  und Impuls-

1) Vgl. z. B. J. Frenkel, Ztschr. f. Phys. 37. S. 243. (1926).

2) Würde man  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{J}$  genau proportional annehmen ( $\mathfrak{M} = \frac{e}{mc} \mathfrak{J}$ ), so würde sich für ein zeitlich konstantes  $\mathfrak{H}$ -Feld nach (14) und (16) eine reguläre Präzession, keine Nutation ergeben. Da wir jedoch die Voraussetzung der Parallelität von  $\mathfrak{M}$  nach  $\mathfrak{J}$  aufgeben (§ 2), wird die Präzession auch in dem einfachsten Falle  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$  im allgemeinen pseudoregulär. Der oben zunächst betrachtete Fall entspricht dem Sonderfall  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$  der regulären Präzession, ohne daß  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{J}$  der Richtung nach zusammenfallen.

achse  $J$  für diesen Sonderfall zu kennen. Aus Abb. 2 liest man ab ( $\mu \ll \omega$ ,  $\omega \approx \omega'$ ):

$$(17) \quad \delta_0 \approx \frac{\mu}{\omega} \sin \vartheta,$$

wenn  $\mu$  die Präzessionsgeschwindigkeit des Kreisels um  $\mathfrak{S}_0$  und  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $\mathfrak{S}_0$  und  $F$  (bzw.  $J$ ) ist. Nach (16) ist dabei

$$(18) \quad \mu = \frac{|\mathfrak{D}_0|}{J \sin \vartheta},$$

so daß nach (17), (18) und (5')

$$(19) \quad \delta_0 = \frac{|\mathfrak{D}_0|}{\omega J} = \frac{|\mathfrak{D}_0|}{m c^2}$$

wird.

Sodann nehmen wir  $\mathfrak{D}_0 = 0$  an und denken uns von  $t = 0$  an ein linear in  $t$  anwachsendes Kraftmoment  $\mathfrak{D}_1 = (\mathfrak{D})_0 t$  wirkend. Eine kinematische Überlegung über die sukzessive Verlagerung der Kreiselachse führt dann zu dem Ergebnis, daß die Abweichung  $\delta$  der Lage der Impulsachse von der Figurenachse linear in  $t$  zunimmt gemäß<sup>1)</sup>

$$(20) \quad \delta = \frac{|\mathfrak{D}_1|}{\omega J} = \frac{|\dot{\mathfrak{D}}|_0}{m c^2} t.$$

Da  $\delta$  linear in  $t$  anwächst, so würde die Amplitude der Nutation der Figurenachse dauernd zunehmen, wenn nicht zugleich die

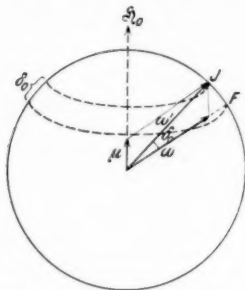


Abb. 2. Reguläre Präzession der Figuren- und Impulsachse des Kreiselektrons

1) Man überlege sich, daß die Impulsachse sich aus ihrer ursprünglichen, mit der Figurenachse zusammenfallenden Lage relativ zu einem mit dem Kreiselkörper festverbundenen Koordinatensystem auf einer archimedischen Spirale zu entfernen sucht. Diese Bewegungsform kommt dadurch zustande, daß einerseits der Betrag des Moments  $|\mathfrak{D}_1|$  linear in  $t$  zunimmt, andererseits infolge der Rotation die Richtung des Moments periodisch mit der Frequenz  $\omega$  wechselt. Aus (16) folgt unmittelbar, daß die Winkeländerung  $d\psi$  der Richtung  $\mathfrak{S}$  (bzw. der Rotationsachse) pro Zeitelement  $dt$  durch  $d\psi = \frac{|\mathfrak{D}_1| dt}{J}$

gegeben wird. Denkt man sich die sukzessiven Lageänderungen der Impulsachse durch unstetige, in zeitlichen Abständen  $dt$  erfolgende Impulsstöße hervorgebracht, so sieht man, daß  $d\psi$  das Linienelement der Spiralbewegung von  $J$  auf der Einheitskugel darstellt. Der Umfang der Spirale (zur Zeit  $t$ ) ist also

$$2\pi \delta = \frac{|\mathfrak{D}_1|}{J} \cdot \frac{2\pi}{\omega},$$

da  $2\pi/\omega$  die Umlaufzeit der Rotation ist. Hieraus ergibt sich der Radius  $\delta$  in Übereinstimmung mit (20).

Strahlungsdämpfung die Amplitude zu verkleinern suchte, so daß sich schließlich eine stationäre Amplitude einstellt.

Aus (20) folgt zunächst

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{|\dot{\mathfrak{D}}|_0}{mc^2}, \quad \frac{d(\delta^2)}{dt} = 2\delta \frac{d\delta}{dt} = 2\delta \frac{|\dot{\mathfrak{D}}|_0}{mc^2}.$$

Die durch das Dämpfungsglied vervollständigte zeitliche Ableitung von  $\delta^2$  ist daher

$$(21) \quad \frac{d(\delta^2)}{dt} - 2\delta \frac{|\dot{\mathfrak{D}}|_0}{mc^2} - \gamma \delta^2.$$

Die Stationaritätsbedingung  $\frac{d(\delta^2)}{dt} = 0$  ergibt dann

$$(22) \quad \delta = \delta' = \frac{2|\dot{\mathfrak{D}}|_0}{\gamma \cdot mc^2}.$$

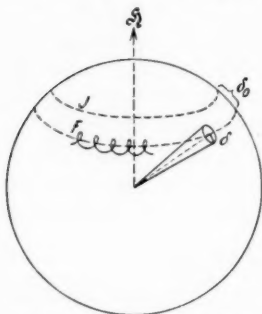


Abb. 3. Pseudoreguläre Präzession der Figuren- (bzw. magnetischen) Achse des Kreiselektrons.  
Eingezeichneter Kegel: Nutationskegel (Öffnungswinkel  $\delta$ )

Eine eingehendere Überlegung zeigt nun, daß (20) und (22) auch dann noch zu Recht bestehen, wenn man den allgemeinen Fall betrachtet, daß zur Zeit  $t = 0$   $\mathfrak{D}_0$  und  $\mathfrak{D}_1$  von Null verschieden sind, sofern man jetzt unter  $\delta$  bzw.  $\delta'$  die Abweichung der Figurenachse von der durch  $\delta_0$ , Gl. (19), bestimmten „Normal-lage“ bei der regulären Präzession versteht<sup>1)</sup>. Die Präzession der Figurenachse

ist in diesem allgemeinen Falle *pseudoregulär* und der Öffnungswinkel des Nutationskegel wird in jedem Augenblick durch  $\delta$  bestimmt. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß ein stationärer Wert  $\delta'$  von  $\delta$  gar nicht erreicht werden kann, da die stationäre Einstellung von  $\delta$  durch die gleichzeitige Änderung von  $\delta_0$  dauernd gestört wird. Da jedoch, wie der Vergleich von (19), (20) und (22) unmittelbar zeigt, die Änderung von  $\delta_0$  während der Einstellzeit  $\tau = \frac{1}{\gamma}$  von  $\delta$  in  $\delta'$  gerade die Größenordnung von  $\delta$  besitzt, so wird manzugeben, daß (22) jedenfalls mit dem Mittelwert der Amplitude  $\delta$  größenordnungsmäßig übereinstimmen wird. Die Kenntnis des Mittelwertes von  $\delta$  ist aber für unsere korrespondenzmäßige Überlegung ausreichend. Es wird also in jedem Augenblick der Mittelwert  $\bar{\delta}$  von  $\delta$  näherungsweise durch

$$(23) \quad \bar{\delta} \sim \frac{|\dot{\mathfrak{D}}|}{\gamma \cdot mc^2}$$

1) Diese Unterscheidung ist notwendig, da sich herausstellt, daß im allgemeinen  $\delta_0 \gg \delta$  ist; vgl. Anm. 1) der folgenden Seite.

dargestellt werden können, sofern sich nur  $\mathfrak{D}$  während der Einstellzeit  $1/\gamma$  nicht wesentlich ändert, welche Bedingung nach der Schlußbemerkung von § 2 für hinreichend langsame Positronen erfüllt ist ( $\beta \ll 1$ ).

Nun ist nach (13)

$$(24) \quad \mathfrak{D} = [\mathfrak{M} \dot{\mathfrak{G}}] + [\mathfrak{M} \mathfrak{G}] \simeq [\mathfrak{M} \dot{\mathfrak{G}}],$$

da, wie eine Abschätzung zeigt, das zweite Glied gegen das erste zu vernachlässigen ist in (demselben Maße als  $\alpha^2 Z \ll 1$  ist). Andererseits ist

$$(25) \quad \dot{\mathfrak{G}} = -\frac{1}{c} [\mathfrak{v} \mathfrak{G}] = -\frac{1}{c} [\mathfrak{v}, (\mathfrak{v} \text{ grad}) \mathfrak{G}],$$

da nach der Bewegungsgleichung für das Positron  $\mathfrak{v} \sim \mathfrak{G}$  ist. Einsetzen von (25) in (24) ergibt<sup>1)</sup>

$$(26) \quad \mathfrak{D} = -\frac{1}{c} [\mathfrak{M} [\mathfrak{v}, (\mathfrak{v} \text{ grad}) \mathfrak{G}]].$$

Für die Berechnung der pro Zeitelement  $dt$  ausgestrahlten Energie knüpfen wir an (10), § 2, an, wobei wir jetzt  $\delta$  durch  $\delta$  zu ersetzen haben. Die mittlere Anzahl  $dn$  der pro  $dt$  emittierten Quanten der Energie  $\hbar\omega = 2mc^2$  ist demnach

$$(27) \quad dn \simeq \frac{1}{\hbar\omega} \cdot \frac{\omega^4 M^2 \delta^2}{c^3} dt.$$

1) Es ist übrigens von Interesse, nach (19), (23) und (26) die Größenordnung von  $\delta_0$  und  $\delta$  für den Durchgang eines Positrons durch das Atomfeld eines  $Z$ -fach geladenen Kernes abzuschätzen. Eine einfache Rechnung ergibt

$$(28) \quad \delta_0 \simeq \alpha^3 \beta Z \cdot \left(\frac{a_H}{r}\right)^2,$$

$$(29) \quad \delta \simeq \alpha^3 \beta^3 Z \cdot \left(\frac{a_H}{r}\right)^3,$$

wenn  $r$  der Abstand des Positrons vom Kern,  $\beta = \frac{v}{c}$  seine Anfangsgeschwindigkeit und  $a_H$  der Radius des  $H$ -Atoms ist. Da wir  $\beta \ll 1$  vorausgesetzt haben, so ist demnach auch

$$(30) \quad \frac{\delta}{\delta_0} = \beta \frac{a_H}{r}$$

im allgemeinen  $\ll 1$ , die Figurenachse beschreibt also eine sehr gestreckte Zykloide (Sinuslinie). Die Kleinheit von (28) und (29) sowie des Verhältnisses  $\delta/\delta_0$  liefert nachträglich die Berechtigung des angewandten Verfahrens.

Ebenso überlegt man sich leicht, daß die Spinachse des Positrons infolge der Präzession während des Durchgangs durch ein Atom im wesentlichen unabhängig von  $\beta$  und  $Z$  nur eine sehr kleine Winkeldrehung von der Größenordnung  $\alpha^2 \cdot 2\pi$  ausführt.

Der Wiedervereinigungsquerschnitt  $\sigma$  des Positrons mit einem Elektron des Atoms ergibt sich hieraus, indem man (27) einmal über alle Elemente  $ds$  einer Bahn des Positrons, sodann über alle Bahnen, d. h. die ganze Schaulfläche  $f$  des Atoms integriert:

$$(28) \quad \sigma \simeq \frac{\omega^3 M^2}{\hbar c^3} \int df \int \frac{ds}{v} \bar{\delta}^2.$$

Einsetzen von (23) und (26) in (28) ergibt nunmehr

$$(28') \quad \sigma \simeq \frac{\omega^3 M^2}{\hbar c^3 \gamma^2 (m c^2)^2} \int df \int \frac{ds}{v} [\mathfrak{M} [v, (v \text{ grad}) \mathfrak{E}]]^2,$$

wobei noch Mittelung über alle Anfangsrichtungen von  $\mathfrak{M}$  vorzunehmen ist.

Im Rahmen unserer Korrespondenzbetrachtung können wir uns mit einer groben Abschätzung des Integrals (28') begnügen. Hierbei wollen wir das Atom als eine Fermische statistische Ladungsverteilung schematisieren, der gemäß sich Elektronendichte und Potential für alle Atome als universelle Funktion der Variablen

$$(29) \quad \rho = \frac{r}{a_H} Z^{1/2}, \quad a_H = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

( $r$  Abstand vom Atomkern) darstellen läßt. Als „Radius des Atoms“ wird man dabei die Länge

$$(29') \quad a_F = a_H Z^{-\frac{1}{3}} = \frac{\hbar^2}{m e^2} Z^{-\frac{1}{3}}$$

ansetzen können. Die nach (28') auszuführende Integration  $\int df \dots$  wollen wir dann durch Multiplikation des Integranden mit  $f = \pi a_F^2$  und entsprechend die Integration  $\int \frac{ds}{v} \dots$  durch Multiplikation mit der „Verweilzeit“ des Positrons im Innern des Atoms  $2a_F/v$  ersetzen<sup>1)</sup>. Schließlich soll der Integrand  $[\dots]^2$  selbst näherungsweise durch

$$M^2 v^4 \left( \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} \right)_{r=a_F}^2 \simeq M^2 v^4 \frac{e^2 Z^4}{a_H^6}$$

ersetzt werden. Hiernach erhält man statt (28')

$$(30) \quad \sigma \simeq \frac{\omega^3 M^4 e^2}{\hbar \gamma^2 m^2 c^4} \left( \frac{v}{c} \right)^3 Z^3.$$

1) Eine derartige Ersetzung kann nur dann zu einem größenordnungsmäßig richtigen Ergebnis führen, wenn die Energie des Positrons so groß ist, daß sich das Positron bei etwa zentralem Stoß dem Atomkern auf einen Abstand nähert, der wesentlich kleiner als  $a_F$  ist. Vgl. weiter unten im Text.

Um den Vergleich mit Fermi und Uhlenbeck zu ermöglichen, wollen wir die Geschwindigkeit  $v$  durch die Energie des Positrons  $W'$  in Rydberg-Einheiten  $Rh = \frac{e^2}{2a_H}$  ausdrücken. Man erhält

$$(31) \quad \beta = \frac{v}{c} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2W'}{m}} = \sqrt{\frac{e^2 W'}{m c^2 a_H}} = \sqrt{\frac{r_0}{a_H}} W' = \alpha \sqrt{W'}$$

( $W$  Energie in erg;  $\frac{r_0}{a_H} = \alpha^2$ , vgl. (1) und (29)).

Einsetzen von  $\omega$ ,  $M$  und  $\gamma$  aus (4'), (7) und (11) bzw. (11') sowie von (31) in (30) liefert nunmehr nach gehöriger Reduktion, wobei man, wie schon gelegentlich, von der Hierarchie der Größenordnungen der fundamentalen Längen  $a_H$ ,  $a_0 = 2a$ ,  $r_0$  [vgl. (29), (2), (2') und (1)]:

$$(32) \quad a_H : a_0 : r_0 = 1 : \alpha : \alpha^2$$

Gebrauch zu machen hat, das Ergebnis;

$$(33) \quad \sigma \simeq C \cdot \alpha^9 Z^6 a_H^2 \left( \frac{W'}{Z^2} \right)^{1/2},$$

wobei  $C$  ein Zahlenfaktor von der Größenordnung 1 ist.

Wir vergleichen schließlich unser Ergebnis mit den Formeln von Fermi und Uhlenbeck, sowie Nishina, Tomonaga und Tamaki<sup>1)</sup>. Nach den Rechnungen dieser Autoren auf Grund der Diracschen Theorie, bei welcher der Zerstrahlung von Paaren in bekannter Weise Übergänge zwischen Zuständen positiver und negativer Energie zugeordnet werden, läßt sich der Querschnitt  $\sigma_s$  für die Wiedervereinigung eines Positrons mit einem Elektron der Atomschale  $S$  durch einen Ausdruck der Form

$$(34) \quad \sigma_s = C'_s \cdot \alpha^9 Z^6 a_H^2 F_s \left( \frac{W'}{Z^2} \right)$$

darstellen, wobei für die  $K$ - und  $L$ -Schale gilt<sup>2)</sup>:

$$(34a) \quad C'_K = \frac{8\pi^2}{3}, \quad F_K(x) = \frac{1}{\frac{2\pi}{e^{\sqrt{x}} - 1}} \left\{ 1 + \frac{3}{32} (\pi^2 + 4) \frac{1}{x} \right\},$$

$$(34b) \quad C'_L = \frac{\pi^2}{3}, \quad F_L(x) = \frac{1}{\frac{2\pi}{e^{\sqrt{x}} - 1}} \left\{ 1 + \frac{3}{32} (\pi^2 + 12) \frac{1}{x} \right\},$$

$$\left( x = \frac{W'}{Z^2} \right).$$

1) A. a. O. [Anm. 3] S. 570.

2) Vgl. die genaueren Rechnungen von Y. Nishina, S. Tomonaga u. H. Tamaki, a. a. O.

Der Gültigkeitsbereich der Formeln (34), (34a) und (34b) ist durch die Bedingungen

$$(35) \quad \beta \ll 1, \quad \alpha Z \ll 1$$

begrenzt, wobei die zweite der Bedingungen (35) zum Ausdruck bringt, daß auch die mittlere Geschwindigkeit der an das Atom gebundenen Elektronen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit sein soll.

Wie man sieht, stimmen die Ausdrücke (33) und (34) der Form nach genau überein, insbesondere tritt die für die Größenordnung von  $\sigma$  maßgebende Potenz von  $\alpha$  beidemal in demselben, nämlich 9. Grade auf. Nur der Verlauf der Funktionen  $F_s(x)$  und der (33) entsprechenden summarischen Funktion  $x^{1/2}$ , welche die Abhängigkeit von  $\sigma$  von der Energie  $W'$  des Positrons enthalten, scheinen auf den ersten Blick stark auseinanderzuweichen. Bedenkt man jedoch, daß wir uns bei der Abschätzung des Integrals (28') mit einer sehr rohen Annäherung begnügt haben, so wird man nicht mehr erwarten dürfen, als daß (33) und (34) in dem Gültigkeitsbereich dieser Ausdrücke der Größenordnung nach übereinstimmen. Dieser Bereich ist nach oben durch die Einschränkung  $\beta \ll 1$ , nach unten dadurch begrenzt, daß die obige rohe Abschätzung nur insoweit die richtige Größenordnung geben kann, als die Energie  $W'$  hinreicht, damit das Positron genügend tief in den durch den Radius  $a_F$  gekennzeichneten inneren Bereich des Atoms eindringen kann. Eine nähere Überlegung zeigt, daß hiermit  $x = \frac{W'}{Z^2}$  den Einschränkungen

$$(36) \quad Z^{-\frac{2}{3}} \ll x \ll (\alpha Z)^{-2}$$

unterworfen wird. Der normalerweise für  $x$  in Frage kommende Bereich wird also etwa zwischen  $x = 1$  und  $x = 100$  liegen. Wie man leicht nachrechnet, wird in diesem Gebiet hinreichend gute Übereinstimmung zwischen (33) und (34) erzielt, wenn  $C$  in (33) etwa den Wert  $1/5 - 1/20$  besitzt. Ein solcher Wert ist aber mit unseren Abschätzungen jedenfalls wohl vereinbar und ist übrigens für die Größenordnung von  $\sigma$  belanglos ( $\alpha^9$  von der Größenordnung  $10^{-19}$ !).

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß unsere korrespondenzmäßige Betrachtung die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung von Elektron-Positron-Paaren in Übereinstimmung mit den Rechnungen auf Grund der Diracschen Theorie richtig wiedergibt. —



Die vorliegende Untersuchung hat engere Berührungspunkte mit zwei inhaltlich und zeitlich weit auseinander liegenden speziellen Arbeitsgebieten von Sommerfeld: einmal mit der Theorie des Kreisels, sodann mit demjenigen Fragenkomplex, welcher durch die Existenz der die universellen Naturkonstanten  $e$ ,  $h$ ,  $c$  zu einer reinen Zahl verknüpfenden „Feinstrukturkonstanten“ beherrscht wird. Es ist dem Verf. daher eine besondere Freude, diese Überlegungen in einem Arnold Sommerfeld gewidmeten Hefte der „Annalen“ veröffentlichen zu dürfen.

Herrn Dr. A. Papapetrou möchte ich für viele wertvolle Diskussionen herzlich danken.

Stuttgart, Hoferstr. 5, im September 1938.

(Eingegangen 30. September 1938)

## Das relativistische Elektron im gekreuzten Feld

Von H. Ott

Im gekreuzten elektrischen und magnetischen Feld führt ein geladenes Teilchen nach der klassischen Mechanik senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien bekanntlich eine Zykloidenbewegung aus, deren räumliche und zeitliche Periode nur von der *Teilchenmasse*, nicht aber von den *Anfangsbedingungen* abhängt. Solche Felder gestatten daher die Fokussierung von stark divergenten und zugleich inhomogenen Bündeln, und aus diesem Grunde wurde von ihnen in letzter Zeit mehrfach Gebrauch gemacht<sup>1)</sup>. Um nun dieser Fokussierungsmethode den Weg zu weiterer Verwendung zu ebnen, soll im folgenden die *relativistische* Bahnkorrektur besprochen werden, die ja bei rasch bewegten Teilchen (Elektronen) nicht völlig außer acht zu lassen ist. Von einigen Spezialfällen abgesehen, scheint eine allgemeine Diskussion der relativistischen Bewegung im gekreuzten Feld, so einfach dieselbe auch ist, noch nirgends durchgeführt zu sein.

Vorausgesetzt werde also ein homogenes elektrisches und magnetisches Feld mit gekreuzten Kraftlinien:

$$\begin{aligned}\text{Elektrische Feldstärke: } \mathfrak{E} &= E_y = E, \\ \text{Magnetische Induktion: } \mathfrak{B} &= B_x = B.\end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichung<sup>2)</sup>:

$$(1) \quad \frac{d}{dt} \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} = e \mathfrak{E} + e [v \mathfrak{B}]$$

überträgt man zweckmäßig mit dem Vierervektor

$$\{x_1, x_2, x_3, x_4\} = \{x, y, z, i c t\},$$

dem Feldtensor

$$\{F_{12}, F_{23}, F_{31}, F_{41}, F_{42}, F_{43}\} = \frac{e}{m_0} \left\{ B_z, B_x, B_y, \frac{i}{c} E_x, \frac{i}{c} E_y, \frac{i}{c} E_z \right\}$$

1) So z. B. im Massenspektrographen von W. Bleakney u. J. A. Hipple Phys. Rev. **53**. S. 521. 1938; ferner bei A. E. Shaw, Phys. Rev. **54**. S. 193. 1938 (Präzisionsmessung von  $e/m$ ).

2) Wir benutzen im folgenden die elektrodynamischen Formeln in *allgemeinen Einheiten*, vgl. dazu etwa A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **36**. S. 814. 1935.

und der Eigenzeit  $\tau$  in die Viererschreibweise:

$$(2) \quad \frac{d^2 x_i}{d\tau^2} = \sum_k F_{ik} \frac{dx_k}{d\tau} \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Für die Anfangsbedingung  $x = y = z = 0$  zur Zeit  $t = \tau = 0$  läßt sich die Lösung dieses Systems linearer Differentialgleichungen, wie man leicht verifiziert, mit vier Integrationskonstanten  $a, b, c_1, c_3$  und mit den Abkürzungen

$$(3) \quad \omega = \frac{eB}{m_0}, \quad u = \frac{E}{B}, \quad F = \frac{e}{m_0} \sqrt{B^2 - \frac{E^2}{c^2}}$$

schreiben:

$$(4) \quad \begin{cases} x_1 = a \sin F\tau + b(1 - \cos F\tau) + c_1 \tau, \\ x_2 = b \frac{F}{\omega} \sin F\tau - a \frac{F}{\omega} (1 - \cos F\tau), \\ x_3 = c_3 \tau, \\ x_4 = \frac{iu}{c} \{a \sin F\tau + b(1 - \cos F\tau)\} + \frac{ic}{u} c_1 \tau. \end{cases}$$

Die Integrationskonstanten  $a, b, c_1$  und  $c_3$  bestimmen sich aus dem Anfangswert der Vierergeschwindigkeit

$$\left( \frac{dx_i}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \left\{ \frac{v_0}{\sqrt{1 - \beta_0^2}}, \frac{ic}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} \right\}.$$

Mit den weiteren Abkürzungen

$$(5) \quad k = \frac{F}{\omega} = \sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}, \quad k_0 = \sqrt{1 - \beta_0^2}, \quad \sigma = 1 - \frac{u v_{0x}}{c^2}$$

findet man so:

$$(6) \quad a = \frac{v_{0x} - u}{\omega k_0 k^3}, \quad b = \frac{v_{0y}}{\omega k_0 k^3}, \quad c_1 = \frac{u \sigma}{k_0 k^3}, \quad c_3 = \frac{v_{0z}}{k_0}.$$

Die drei ersten Gl. (4) ergeben die Bahnform („Bahngleichungen“) in Parameterdarstellung, die vierte Gleichung („Zeitgleichung“) liefert den Zusammenhang zwischen der Eigenzeit  $\tau$  und der Ortszeit  $t$ . Für die weitere Diskussion haben wir die drei Fälle  $u = \frac{E}{B} \leq c$  zu unterscheiden, für welche  $k$  bzw.  $F$  reell, rein imaginär oder Null wird<sup>2)</sup>.

1)  $F$  ist der absolute Betrag des Feldtensors:  $F = \sqrt{\sum F_{ik}^2}$ .

2) Mißt man  $E$  in  $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ , die magnetische Erregung  $H$  in  $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}}$ , so lauten die drei Fälle:

$$\frac{E}{H} \leq \mu_0 c = 377 \text{ Ohm.}$$

$$\text{Fall a: } \frac{E}{B} < c$$

$F$ , bzw.  $k$  sind nach Gl. (3) und (5) *reell* und die Bahn (4) stellt eine *pendelnde* Bewegung dar. Die Bahnprojektion auf die  $xy$ -Ebene ist zwar keine Zyklode mehr wie im klassischen Fall, jedoch ist die Bahnform verhältnismäßig einfach: sie geht aus einer Zyklode durch eine Ähnlichkeitstransformation, und zwar durch Streckung der  $x$ -Achse hervor. Verkürzt man nämlich die  $x$ -Achse um den Faktor  $k$  ( $\xi = kx$ ), so lassen die beiden ersten Gl. (4) die komplexe Zusammenfassung

$$(7) \quad \xi + iy = ik(a + ib)(e^{-iF\tau} - 1) + kc_1\tau$$

zu, und dies ist die Parameterdarstellung einer verschlungenen, gemeinen oder abgeflachten Zyklode, je nachdem  $|a + ib|F \gtrless c_1$ , was gleichbedeutend ist mit

$$|(v_{0x} - u) + ikv_{0y}| \gtrless u\sigma.$$

Der jeweilige Bahnpunkt kann aber nicht, wie im klassischen Fall, als Punkt eines gleichförmig rollenden Kreises gedeutet werden, da der in (7) auftretende Wälzungswinkel  $F\tau$  nicht linear mit der Ortszeit  $t$  wächst. Während die klassische Bewegung periodisch ist mit der Periode  $x = 2\pi \frac{u}{\omega}$ , *unabhängig* von Richtung und Größe der Anfangsgeschwindigkeit<sup>1)</sup>, besitzt die relativistische Bewegung die Periode

$$(8) \quad x = 2\pi \frac{u}{\omega} \frac{\sigma}{k_0 k^3},$$

in welche nun die Anfangsbedingungen vermöge  $k_0$  und  $\sigma$  eingehen.

Will man die Bewegungsgleichungen in den Koordinaten  $xyzt$  haben, so steht einer Elimination der Eigenzeit  $\tau$  aus den Gl. (4) nichts im Wege<sup>2)</sup>: durch Kombination der ersten und vierten Gleichung findet man  $\tau = \frac{k_0}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right)$ . Setzt man dies in die drei Bahngleichungen von (4) ein, so ergibt sich nach einiger Umformung:

1) In den Punkten  $x_n = 2\pi n \cdot \frac{u}{\omega}$  schneiden sich daher alle klassischen Bahnen. Eine Anwendung davon vgl. den in Anm. 1, S. 584, erwähnten Massenspektrographen.

2) Ohne Magnetfeld, also bei der reinen Fallbewegung im elektrischen Feld allein, wäre übrigens eine solche Elimination der Eigenzeit nicht mehr möglich.

$$(9a) \left\{ \begin{aligned} x &= ut + \frac{v_{0x} - u}{\omega k_0 k} \sin \frac{\omega k_0 k}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \\ &\quad + \frac{v_{0y}}{\omega k_0} \left[ 1 - \cos \frac{\omega k_0 k}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \right], \\ y &= \frac{v_{0y}}{\omega k_0 k} \sin \frac{\omega k_0 k}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \\ &\quad - \frac{v_{0x} - u}{\omega k_0 k^2} \left[ 1 - \cos \frac{\omega k_0 k}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \right], \\ z &= \frac{v_{0z}}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right). \end{aligned} \right.$$

Damit sind die Koordinaten als Funktion der Ortszeit dargestellt, allerdings in impliziter Form und daher nicht so übersichtlich, wie durch (4). Zur Darstellung der relativistischen Bewegung ist eben die *Eigenzeit*  $\tau$  und nicht die Ortszeit  $t$  der angemessene Parameter.

$$\text{Fall b: } \frac{E}{B} > c$$

Jetzt sind  $F$  und  $k$  imaginär. Die trigonometrischen Funktionen in (4) gehen daher in hyperbolische über und die Bewegung wird *aperiodisch*; eine Pendelung um die  $x$ -Achse findet nicht mehr statt. Physikalisch erklärt sich der aperiodische Charakter der Bewegung dadurch, daß unter dem Einfluß des starken elektrischen Feldes die Masse des Elektrons derart schnell anwächst, daß das Magnetfeld eine Umbiegung der Bahn nicht mehr erzwingen kann (vgl. dazu auch S. 589). Die (9a) entsprechenden Formeln lauten im Falle b:

$$(9b) \left\{ \begin{aligned} x &= ut - \frac{u - v_{0x}}{\omega k_0 |k|} \Im \sin \frac{\omega k_0 |k|}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \\ &\quad + \frac{v_{0y}}{\omega k_0} \left[ 1 - \Im \cos \frac{\omega k_0 |k|}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \right], \\ y &= \frac{v_{0y}}{\omega k_0 |k|} \Im \sin \frac{\omega k_0 |k|}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \\ &\quad - \frac{u - v_{0x}}{\omega k_0 |k|^2} \left[ 1 - \Im \cos \frac{\omega k_0 |k|}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right) \right], \\ z &= \frac{v_{0z}}{\sigma} \left( t - \frac{u}{c^2} x \right). \end{aligned} \right.$$

Dieser Umschlag von periodischer zu aperiodischer Bewegung erinnert an das von Sommerfeld<sup>1)</sup> behandelte relativistische Keplerproblem, bei welchem man ebenfalls zwei wesentlich verschiedene

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. S. 49. 1916.

Bewegungstypen kennt, nämlich die (bedingt) periodischen Ellipsenbahnen mit Periheldrehung und die aperiodischen Spiralbahnen.

$$\text{Fall c: } \frac{E}{B} = c$$

Die Bewegungsgleichungen erhält man aus (4) durch Entwicklung nach Potenzen von  $\tau$  unter nachträglichem Grenzübergang  $k \rightarrow 0$ , bzw.  $F \rightarrow 0$ . Mit der Eigenzeit  $\tau = \frac{k_0}{\sigma_0} \left( t - \frac{x}{c} \right)$ , wo  $\sigma_0 = 1 - \frac{v_{0x}}{c}$ , ergeben sich die Parallellformeln zu (9a), (9b):

$$(9c) \quad \begin{cases} x = \frac{1}{\sigma_0^2} \left\{ v_{0y} \omega k_0 \frac{\left( t - \frac{x}{c} \right)^2}{2} - c \omega^2 k_0^2 \frac{\left( t - \frac{x}{c} \right)^3}{3!} \right\}, \\ y = \frac{1}{\sigma_0} \left\{ v_{0y} \left( t - \frac{x}{c} \right) + c \omega \frac{\left( t - \frac{x}{c} \right)^2}{2} \right\}, \\ z = \frac{v_{0z}}{\sigma_0} \left( t - \frac{x}{c} \right). \end{cases}$$

Die Bewegung wird also bereits für  $\frac{E}{B} = c$  aperiodisch, worauf übrigens schon die Periodenlänge (8) hinweist, die mit  $u \rightarrow c$  über alle Grenzen wächst.

Den tiefgehenden Unterschied zwischen den Fällen (a) und (b) kann man auch noch von anderer Seite beleuchten. Im Falle (a) läßt sich bekanntlich das elektrische Feld durch eine Lorentztransformation mit der Geschwindigkeit  $u = \frac{E}{B}$  ( $< c$ ) wegtransformieren. Die Übergangsformeln zum bewegten (gestrichenen) System lauten alsdann:

$$(10) \quad x' = \frac{x - u t}{k}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{t - \frac{u}{c^2} x}{k}$$

und

$$(11) \quad \begin{cases} B_z' = B_y' = 0, & B_z' = \frac{B_z - \frac{u}{c^2} E_y}{k} = B k, \\ E_z' = E_x' = 0, & E_y' = \frac{E_y - u B_z}{k} = 0. \end{cases}$$

Im bewegten System durchläuft somit das Elektron einen Kreis mit konstanter Geschwindigkeit  $v_0' = c \beta_0'$  und mit der Kreisfrequenz

$$\omega' = \frac{e}{m} B_z' = \frac{e}{m_0} \sqrt{1 - \beta_0'^2} B k.$$

Also hat man:

$$x' = \frac{v'_{0x}}{\omega'} \sin \omega' t' + \frac{v'_{0y}}{\omega'} [1 - \cos \omega' t'],$$

$$y' = \frac{v'_{0y}}{\omega'} \sin \omega' t' - \frac{v'_{0x}}{\omega'} [1 - \cos \omega' t'],$$

$$z' = v'_{0z} t'.$$

Transformiert man diese Gleichungen mittels (10) auf das System  $xyz$  zurück, wobei man noch die Anfangsgeschwindigkeit  $v'_0$  unter Benutzung des Additionstheorems der Geschwindigkeiten<sup>1)</sup> durch  $v_0$  im ruhenden System auszudrücken hat (was u. a.  $\sqrt{1 - \beta_0'^2} = k_0 \frac{k}{\sigma}$  ergibt), so erhält man genau die Gl. (9a).

Im Falle (b) wird nun die besagte Lorentztransformation wegen  $u > c$  physikalisch sinnlos. Ob die mit ihrer Hilfe gewonnenen Resultate auch auf den Fall  $u > c$  extrapoliert werden dürfen, wäre nicht ohne weiteres sicher; erst die auf anderem Wege erhaltenen Gl. (4) geben uns hierüber Gewißheit. Den aperiodischen Charakter der Bewegung im Falle (b) kann man übrigens unabhängig von den bisherigen Überlegungen erkennen: es ist für  $\frac{E}{B} > c$  zwar nicht möglich, das elektrische Feld wegzutransformieren, wohl aber läßt sich durch eine sinnvolle Lorentztransformation mit der Geschwindigkeit  $u = c^2 \frac{B}{E}$  ( $< c$ ) das Magnetfeld zum Verschwinden bringen, vgl. (11). Im derart bewegten System führt das Elektron dann eine reine Fallbewegung aus, die natürlich auch vom ungestrichenen System aus als aperiodisch beurteilt wird.

Wie weit sind nun diese Ergebnisse experimentell prüfbar? Bezüglich der aperiodischen Bahnen, so charakteristisch dieselben auch für die relativistische Bewegung sind, wird man sich keinen großen Hoffnungen hingeben dürfen. Anders steht es jedoch mit der periodischen Bewegung des Falles (a), wobei sich unter geeigneten Anfangsbedingungen eine Fokussierung des Kathodenstrahls erreichen läßt: der Unterschied der relativistischen Periodenlänge

$$x = 2\pi \frac{u}{\omega} \frac{\sigma}{k_0 k^3}$$

---

1)  $v'_{0x} = \frac{v_{0x} - u}{\sigma}$ ,  $v'_{0y} = \frac{v_{0y} k}{\sigma}$ ,  $v'_{0z} = \frac{v_{0z} k}{\sigma}$ .



gegen die klassische  $x = 2\pi \frac{u}{\omega}$  ist dann, zumal die relativistischen Masseneffekte  $k$  in höherer als der ersten Ordnung in die Periodenlänge eingehen, sehr wohl einer genaueren Prüfung zugänglich<sup>1)</sup>, unter Umständen sogar ohne Absolutmessung der Felder  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{B}$ . Freilich erfordern derartige Versuche den Einsatz größerer experimenteller Mittel (mittelstarkes homogenes Magnetfeld von ziemlicher Ausdehnung), weshalb wir die praktische Ausführung leider anderen Fachgenossen überlassen müssen und von einer Besprechung möglicher Anordnungen Abstand nehmen.

---

1) Ein etwaiger Einfluß der Strahlungsdämpfung ist in unserer Rechnung jedoch noch nicht berücksichtigt.

Würzburg, Physik. Institut der Universität, im August 1938.

(Eingegangen 20. September 1938)

## Die imaginäre Einheit in der Diracgleichung

Von O. Scherzer

Die Diracgleichung, die bisher genaueste Darstellung der Eigenschaften des Elektrons, tritt in der Literatur in sehr verschiedenen Formen auf. Obwohl alle Formen mathematisch gleichwertig sind, führen sie doch zuweilen zu recht unähnlich aussehenden Gleichungen. Selbst wenn man die vier antikommutativen Einheiten  $\gamma$ , die der Beziehung

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}$$

genügen, nicht als Matrizen schreibt, sind noch zwei Gruppen von Schreibweisen möglich, je nachdem, ob man  $\gamma_4$  zur Ruhmasse oder zur Energie hinzufügt. Im einen Fall hat man den Vorteil, daß sich der Übergang zur adjungierten Gleichung leicht bewerkstelligen läßt, im zweiten Falle zeigt die Gleichung die volle vierdimensionale Symmetrie, die die Lorentzinvarianz auf den ersten Blick erkennen läßt. Es soll hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß sich die Vorzüge beider Schreibweisen vereinen lassen, wenn man die Unterscheidung zwischen zwei imaginären Einheiten in Kauf nimmt.

Beim Rechnen mit der Diracgleichung treten im allgemeinen vier Größen  $\sqrt{-1}$  auf, die ihrem Ursprung nach nichts miteinander zu tun haben: 1. das von Sommerfeld eingeführte  $i$  der Relativitätstheorie, das die von Minkowski festgestellte vierdimensionale Symmetrie aller Gleichungen sinnfällig zum Ausdruck bringt; 2. das  $i$ , mit dem sich die Ruhmasse multipliziert, wenn man unter Verwendung der Diracschen Operatoren die Bewegungsgleichung des Elektrons vierdimensional symmetrisch linearisiert; 3. das  $i$  der quantenmechanischen Vertauschungsrelation  $pq - qp = -i\hbar$ ; und 4. das  $i$ , das auftritt, wenn man in irgendwelchen Fourierzerlegungen aus Bequemlichkeit Exponentialfunktionen statt  $\sin$  und  $\cos$  verwendet. Es wäre sicher unzumutbar, wenn man diese vier imaginären Einheiten mit vier verschiedenen Buchstaben bezeichnen wollte. Die bisher übliche Verwendung desselben Buchstaben  $i$  scheint aber auch nicht das Höchstmaß an Rechenbequemlichkeit zu bieten. Sie zwingt entweder zur Aufgabe der vierdimensionalen Symmetrie oder zu einer unübersichtlichen Definition der Adjungierten.

Wir wollen im folgenden die beiden erstgenannten  $i$  mit  $j$ , die beiden anderen mit  $i$  bezeichnen;  $i$  und  $j$  sind natürlich miteinander vertauschbar. Wir schreiben also die linearisierte Bewegungsgleichung des Elektrons:

$$\gamma_v \left( p_v + \frac{e}{c} A_v \right) + j m_0 c = 0; \quad p_4 = j \frac{E}{c},$$

und die Regel für die Quantelung:

$$p_v = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x_v}; \quad x_4 = j c t.$$

Die Regel für die Bildung der Adjungierten lautet dann, unter Wahrung der vierdimensionalen Symmetrie: Umkehrung der Reihenfolge aller Faktoren und Ersetzen von  $i$  durch  $-i$ ;  $j$  und die Vorzeichen der  $\gamma_v$  bleiben unverändert. Verstehen wir unter  $|\chi|^2 = \bar{\chi} \chi$  das Produkt einer Funktion  $\chi$  mit ihrer Adjungierten  $\bar{\chi}$ , so schließt das die Verabredung mit ein, daß sich Absolutstriche auf  $i$ , nicht auch auf  $j$  beziehen; also

$$|i|^2 = i \cdot (-i) = 1; \quad |j|^2 = j^2 = -1; \quad |1 + ij|^2 = (1 + ij)(1 - ij) = 0.$$

Das Auftreten des neuen Nulloperators  $(1 + ij)$  ist kein schwerwiegender Nachteil, da man in der Diracschen Theorie wegen der vielen anderen Nulloperatoren das Dividieren durch hyperkomplexe Größen (zu denen wir nun auch die  $j$  enthaltenden rechnen werden) am besten ganz vermeidet.

Löst man die Diracgleichung, ohne die  $\gamma_v$  durch Matrizen darzustellen, so müssen bekanntlich<sup>1)</sup> alle Lösungen aus physikalischen Gründen den gleichen Nullteiler  $\Gamma_0$  enthalten. Dieser Nullteiler muß vom Reduktionsfaktor  $1/4$  sein, seine spezielle Form ist aber vollkommen willkürlich und auf die physikalisch deutbaren Ergebnisse ohne Einfluß. Da nach unserer Regel zur Bildung der Adjungierten das Lorentz-invariante Produkt  $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4$  selbstadjungiert ist, werden wir den Nullteiler  $(1 + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4)$  als den einen Bestandteil von  $\Gamma_0$  wählen. Der zweite Bestandteil muß mit dem ersten vertauschbar sein. Einen Lorentz-invarianten Nullteiler, der diese Bedingung erfüllt (und weder mit dem ersten Bestandteil bis auf eine multiplikative Konstante übereinstimmt, noch mit ihm multipliziert Null liefert), gibt es nicht, was mit dem Spin des Elektrons zusammenhängt. Indem wir somit auf die Lorentzinvarianz verzichten, können wir beispielsweise den ebenfalls selbstadjungierten Nullteiler  $(1 + i \gamma_1 \gamma_2)$  wählen und schreiben:

$$\Gamma_0 = \frac{1}{4} (1 + i \gamma_1 \gamma_2) (1 + \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4); \quad \bar{\Gamma}_0 = \Gamma_0.$$

1) F. Sauter, *Ztschr. f. Phys.* **64**, S. 295. 1930; W. Franz, *Sitzungsber. Bay. Akad. d. Wiss.* 1935, S. 379.

Der Faktor  $\frac{1}{4}$  ist hinzugenommen, damit  $\Gamma_0^2 = \Gamma_0$  wird.  $\Gamma_0$  spielt so in gewissem Sinne die Rolle einer Einheit und kann häufig weggelassen werden.

Als Beispiel für eine Eigenfunktion sei hier die eines freien Elektrons angegeben. Sie lautet bis auf einen reellen Normierungsfaktor:

$$\psi = (\hbar \gamma_\nu k_\nu - j m_0 c) e^{i k_\mu x_\mu} \Gamma_0, \quad \text{mit } \hbar^2 k_\nu^2 = -m_0^2 c^2;$$

der in ihr auftretende Klammerausdruck ist also ebenfalls selbstadjungiert. Die entsprechende Lösung mit entgegengesetztem Spin erhält man, wenn man  $\Gamma_0$  durch  $\gamma_1 \gamma_4 \Gamma_0$  ersetzt.

Die Eigenfunktionen des Keplerproblems ändern sich durch die Einführung der zweiten imaginären Einheit nur wenig: bei den „kleinen“ Funktionen (dem Bestandteil mit dem größeren unteren Index der Kugelfunktion) tritt ein Faktor  $-ij$  hinzu. Auch in allen sonstigen Fällen verläuft das Rechnen mit den zwei imaginären Einheiten ganz entsprechend wie bei den üblichen Schreibweisen. Insbesondere erledigt sich die Störungsrechnung, die Bildung von Strom, Dichte, magnetischem Moment usw. in der gewohnten Weise.

Durch die einfache Regel für die Bildung der Adjungierten wird die Sicherheit des praktischen Rechnens wesentlich erhöht. Die Wahrung der vierdimensionalen Symmetrie ermöglicht in allen Zwischenstufen der Rechnung eine bequeme Nachprüfung der Lorentzinvarianz. Darüber hinaus gibt die Unterscheidung zwischen  $i$  und  $j$  die Möglichkeit zu einer Reihe weiterer algebraischer Kontrollen. Die Nachteile: die Einführung eines weiteren Buchstaben, das Auftreten neuer Nulloperatoren und die Möglichkeit, daß das Produkt einer Funktion mit ihrer Adjungierten auch negative Werte annehmen kann, sind demgegenüber so gering, daß sich die Unterscheidung zwischen der quantenmechanischen und der relativistischen imaginären Einheit in allen praktischen und grundsätzlichen Überlegungen durchaus lohnen dürfte.

Darmstadt, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 14. September 1938)

## **Die Absorption der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung**

**Von W. Heisenberg**

(Mit 1 Abbildung)

Obwohl der Verf. dieser Note durch äußere Umstände gehindert wird, die Glückwünsche zum 70. Geburtstag seines Lehrers Arnold Sommerfeld in angemessener Form darzubringen, möchte er doch unter den Gratulanten nicht fehlen. Es sei ihm daher gestattet, im folgenden eine kleine und in den Ergebnissen ziemlich selbstverständliche Rechnung wiederzugeben, die sich auf das Verhalten der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung bezieht, und die im Zusammenhang steht mit den Untersuchungen, die Euler und der Verf.<sup>1)</sup> in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften vor einiger Zeit veröffentlicht haben.

Die durchdringende Komponente der Höhenstrahlung wird auf ihrem Wege durch Materie durch verschiedenartige Prozesse absorbiert. Erstens erleiden die schweren Elektronen eine Bremsung durch Ionisation, ähnlich wie alle anderen geladenen Teilchen. Zweitens können sie spontan zerfallen. Drittens können sie durch Sekundärprozesse, insbesondere vielleicht durch explosionsartige Prozesse zur Entstehung neuer Teilchen Anlaß geben. Schließlich scheint es viertens nach den Messungen von Blackett und Wilson<sup>2)</sup> eine Bremsung zu geben, die nur für gewisse Energiegebiete in Erscheinung tritt, dort aber bis zum zehnfachen der Ionisationsbremsung betragen kann<sup>3)</sup> und die vielleicht auf eine Wechselwirkung der schweren Elektronen mit den Kernen zurückzuführen ist<sup>4)</sup>.

Der Einfluß der ersten beiden genannten Prozesse auf die Veränderung des Spektrums der durchdringenden Komponente mit der Tiefe wurde in der genannten Arbeit von Euler und dem Verf.

1) H. Euler u. W. Heisenberg, *Erg. d. exakt. Naturw.* **17**. S. 1. 1938; im folgenden als a. a. O. angeführt.

2) P. M. S. Blackett u. J. G. Wilson, *Proc. Roy. Soc.* **160**. S. 304. 1937; J. G. Wilson, ebenda **166**. S. 482. 1938.

3) Zu entgegengesetzten Resultaten ist allerdings P. Ehrenfest, *Compt. Rend.* **207**. S. 573, 1938 gekommen.

4) Auf die Notwendigkeit, diese Bremsung, wenn sie vorhanden ist, bei der Behandlung des Spektrums zu berücksichtigen, wurde ich freundlicherweise von Herrn Heitler hingewiesen.

schon diskutiert. Der Einfluß der beiden anderen Prozesse wurde dort vernachlässigt, teils weil man erwarten durfte, daß dieser Einfluß nur klein ist, teils weil über die genaueren Eigenschaften der betreffenden Absorption nur sehr wenig bekannt ist. Die folgende Rechnung soll die Wirkung der beiden anderen Prozesse auf das Spektrum behandeln.

Wir nehmen für das Folgende an, daß der Impuls eines Yukawaschen Teilchens bei seinem Durchgang durch Materie verringert wird nach dem Gesetz ( $p$  Impuls,  $T$  Tiefe):

$$(1) \quad \frac{dp}{dT} = -\varphi(p),$$

wobei  $\varphi(p)$  eine zunächst unbekannte Funktion des Impulses darstellt. Berücksichtigt man nur die Ionisationsbremsung in der Näherung, in der dies in der genannten Arbeit geschehen ist, so wird

$$(2) \quad \varphi(p) = \frac{a}{c} \frac{[(\mu c)^2 + p^2]^{3/2}}{p^3}.$$

( $\mu$  Masse der schweren Elektronen,  $a$  für Wasser  $\approx 2 \cdot 10^6$  eV/cm) und insbesondere wird für große Impulse, die im folgenden allein betrachtet werden sollen,

$$(3) \quad \varphi(p) \approx \frac{a}{c}.$$

Wenn  $\varphi(p)$  zunächst unbestimmt gelassen wird, so kann es auch die besondere von Blackett und Wilson beobachtete Bremsung mit umfassen.

Das Spektrum der durchdringenden Komponente sei charakterisiert durch die Funktion  $f(T, p) dp$ , welche angibt, wieviel Teilchen pro Sekunde und Quadratzentimeter im Impulsintervall zwischen  $p$  und  $p + dp$  eine Schicht in der Tiefe  $T$  durchdringen. Die Tiefe  $T$  soll dabei in Zentimetern Wasseräquivalent gemessen werden. Der spontane Zerfall der schweren Elektronen kann in der gleichen Weise wie in der genannten Arbeit berücksichtigt werden.

Die von den durchdringenden Teilchen hervorgerufenen Sekundärprozesse, insbesondere die möglicherweise vorhandenen Explosionen sollen auf Grund der Annahme behandelt werden, daß das betreffende Teilchen nach der Explosion verschwunden ist. Die bei der Explosion oder bei ähnlichen aber einfacheren sekundären Prozessen erzeugten Teilchen sollen ebenfalls unberücksichtigt bleiben. Dies ist wahrscheinlich dann näherungsweise erlaubt, wenn das Verhalten des Spektrums nur bei hohen Energien untersucht wird, da in den Explosionen vorwiegend Teilchen geringer Energie entstehen dürften. Der Wirkungsquerschnitt für die Entstehung einer

Explosion beim Zusammenstoß eines Yukawaschen Teilchens mit einem Proton oder Neutron wurde aus Experimenten über die Hoffmannschen Stöße in der genannten Arbeit zu

$$(4) \quad Q \approx \frac{1}{2} \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 \cdot \left( \frac{10^9 \text{ eV}}{p c} \right)$$

geschätzt [a. a. O. Gl. (64)]. Dabei sind allerdings dann einfachere Sekundärprozesse und ihr Einfluß auf das Spektrum noch nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung aller vier Wirkungen erhält man schließlich für die Veränderung des Spektrums mit der Tiefe folgende Differentialgleichung [vgl. a. a. O. Gl. (47)]:

$$(5) \quad \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial p} (f \cdot q) - \frac{b}{p T} f - Q \cdot n \cdot f.$$

( $n$  Anzahl der Protonen und Neutronen pro ccm)

Auf der rechten Seite dieser Gleichung enthält das erste Glied die Bremsung, das zweite den spontanen Zerfall, und das dritte die Absorption durch die Erzeugung von Explosionen. Das zweite Glied spielt nur bei der Absorption in Luft eine erhebliche Rolle und soll bei dichter Materie weggelassen werden. Die Integration der Differentialgleichung (5) kann nach folgendem Schema durchgeführt werden: Wir setzen

$$(6) \quad g(T, p) = f \cdot q$$

und erhalten für  $g(T, p)$  die Differentialgleichung ( $d = Q \cdot n \cdot p = \text{const}$ ):

$$(7) \quad \frac{\partial g}{\partial T} = q \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{b}{p T} g - \frac{d}{p} g.$$

Wir führen dann zwei neue Variablen  $q$  und  $x$  durch die Beziehungen

$$dq = \frac{dp}{q} \quad \text{und} \quad q + T = x$$

ein. Es ergibt sich die Gleichung:

$$(8) \quad \frac{\partial g(x, q)}{\partial q} = \frac{b}{p(q) \cdot (x - q)} \cdot g + \frac{d}{p(q)} \cdot g,$$

die unmittelbar durch eine Quadratur gelöst werden kann.

Vernachlässigt man zunächst den spontanen Zerfall und die eventuell durch Kernprozesse hervorgerufene besondere Art der Bremsung, so reduziert sich die Gl. (8) auf die Form

$$(9) \quad q = \frac{p c}{a}, \quad \frac{\partial g}{\partial q} = \frac{d c}{a q} g.$$

Die Lösung lautet

$$(10) \quad g(x, q) = q^{\frac{d c}{a}} \cdot \chi(x) = q^c \chi(x),$$

wobei  $\chi(x)$  eine willkürliche Funktion von  $x$  darstellt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Lösung ist schon durch L. Nordheim, Phys. Rev. **53**, S. 694. 1938 angegeben worden.



Der hier auftretende charakteristische Exponent  $\varepsilon$  beträgt ungefähr für Wasser und Luft 0,15, für Eisen 0,25, für Blei 0,30. Wenn das Spektrum für  $T = 0$  die Form hat

$$(11) \quad f(0, p) = p^{-(\gamma+1)} \cdot \text{const.},$$

so ergibt sich für größere Tiefen

$$(12) \quad f(T, p) = \left(p + \frac{aT}{c}\right)^{-(\gamma+1)} \left(\frac{p}{p + \frac{aT}{c}}\right)^{\varepsilon} \cdot \text{const.}$$

Die durch die explosionsartigen Prozesse hervorgerufene zusätzliche Absorption macht sich also bei großen Impulsen weniger bemerkbar als bei kleineren, was auch physikalisch unmittelbar verständlich ist, und spielt wegen der Kleinheit des Exponenten  $\varepsilon$  keine große Rolle. Nur bei der Absorption in Stoffen höherer Ordnungszahl tritt sie etwas stärker in Erscheinung. Die gesamte Intensität der Strahlung nimmt mit der Tiefe wie  $T^{-\gamma}$  ab, sofern die Teilchen mit kleinen Impulsen nicht allzuviel zum Spektrum beitragen.

Die Wirkung der eventuell durch die Kernkräfte hervorgerufenen besonderen Bremsung auf das Spektrum kann erst studiert werden, wenn eine bestimmte Annahme über die Gestalt der Funktion  $\varphi(p)$  zugrunde gelegt wird. Um die Verhältnisse möglichst zu vereinfachen, kann etwa angenommen werden, daß  $\varphi(p)$  zwischen zwei Impulsen  $p_1$  und  $p_2$  sehr hohe Werte annimmt, und daß es außerhalb dieses Impulsbereiches durch Gl. (3) gegeben ist. Der Einfluß des spontanen Zerfalls und der Explosionen soll vernachlässigt werden. Unter dieser Voraussetzung lautet die Gl. (8)

$$(13) \quad \frac{\partial g(x, q)}{\partial q} = 0, \quad g = g(x).$$

$g$  wird also eine willkürliche Funktion der Variablen  $x$ . Für die Beziehungen zwischen  $p$  und  $q$  gefolgt aus den gemachten Annahmen

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} q = \begin{cases} \frac{pc}{a} & \text{für } 0 \leq p \leq p_1 \\ \frac{p_1 c}{a} & \text{„ } p_1 \leq p \leq p_2 \\ (p + p_1 - p_2) \frac{c}{a} & \text{„ } p_2 \leq p, \end{cases} \\ p = \begin{cases} \frac{qa}{c} & \text{für } 0 \leq q < \frac{p_1 c}{a} \\ p_1 \leq p \leq p_2 & \text{„ } q = \frac{p_1 c}{a} \\ \frac{qa}{c} + p_2 - p_1 & \text{„ } q > \frac{p_1 c}{a}. \end{cases} \end{array} \right.$$

Wenn das Spektrum  $f(T, p)$  für  $T = 0$  die Form hat:

$$f(0, p) = p^{-(\gamma+1)} \cdot \text{const}$$

so folgt für  $g$

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} g_{T=0} = \begin{cases} \frac{a}{c} p^{-(\gamma+1)} \cdot \text{const} & \text{für } p < p_1 \text{ und } p > p_2 \\ \infty & \text{„ } p_1 \leq p \leq p_2, \end{cases} \\ \\ g(x) = \begin{cases} \frac{a}{c} \left(\frac{xa}{c}\right)^{-\gamma-1} \cdot \text{const} & \text{für } 0 \leq x < \frac{p_1 c}{a} \\ \infty & \text{„ } x = \frac{p_1 c}{a} \\ \frac{a}{c} \left(\frac{xa}{c} + p_2 - p_1\right)^{-\gamma-1} \cdot \text{const} & \text{„ } x > \frac{p_1 c}{a}, \end{cases} \end{array} \right.$$

und für das Spektrum in Abhängigkeit von der Tiefe ergibt sich

$$(16) \quad f(T, p) = \begin{cases} \left(p + \frac{Ta}{c}\right)^{-\gamma-1} \cdot \text{const} & \text{für } 0 \leq p < p_1 - \frac{Ta}{c} \\ \infty & \text{„ } p = p_1 - \frac{Ta}{c} \\ \left(p + \frac{Ta}{c} + p_2 - p_1\right)^{-\gamma-1} \cdot \text{const} & \text{„ } \left(p_1 - \frac{Ta}{c}\right) < p < p_1 \\ 0 & \text{„ } p_1 \leq p \leq p_2 \\ \left(p + \frac{Ta}{c}\right)^{-\gamma-1} \cdot \text{const} & \text{„ } p_2 < p. \end{cases}$$

Das entstehende Spektrum ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Durch die als unendlich groß angenommene Absorption in dem

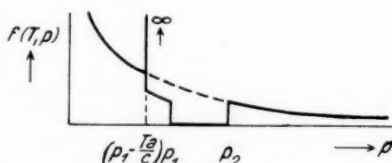


Abb. 1. Schematisches Spektrum bei unendlich großer Absorption in einem bestimmten Impulsbereich

Gebiet zwischen den Impulsen  $p_1$  und  $p_2$  muß dort die Intensität des Spektrums verschwinden. Die aus diesem Spektralgebiet herausgenommenen Teilchen werden aufgespeichert in einer unendlich hohen Spitze an der Stelle  $p_1 - \frac{Ta}{c}$ , die mit zunehmender Tiefe zu kleineren Impulsen rückt. Geht man von diesen extremen Annahmen zu praktisch möglichen Voraussetzungen über, so kann man qualitativ schließen: In den Gebieten großer Bremsung wird die

Intensität des Spektrums stark herabgesetzt. Dafür zeigt das Spektrum ein scharfes Maximum bei kleineren Impulsen, das mit zunehmender Tiefe stets zu noch kleineren Impulsen rückt und das von den Teilchen hervorgerufen wird, die in dem kritischen Impulsgebiet schnell gebremst wurden. Wenn das Impulsgebiet zwischen  $p_1$  und  $p_2$  verhältnismäßig eng und die Bremsung dort nicht übermäßig groß ist, so hat also die starke Absorption in diesem Gebiet nur zur Folge, daß im Spektrum in dieser Gegend Unregelmäßigkeiten auftreten, ohne daß dabei der Verlauf des Spektrums im großen verändert würde. Oberhalb des Impulses  $p_2$  wird das Spektrum überhaupt nicht beeinflußt.

Unregelmäßigkeiten der eben genannten Art sind tatsächlich von Blackett<sup>1)</sup> im Spektrum der durchdringenden Komponente beobachtet worden. Ob sie durch die zusätzliche Absorption gedeutet werden können, läßt sich allerdings zur Zeit noch nicht entscheiden, da diese Absorption in Luft noch unbekannt ist.

Bei der gleichzeitigen Berücksichtigung der hier getrennt behandelten Effekte: spontaner Zerfall, Absorption durch Sekundärprozesse, und Bremsung durch Kernkräfte werden die Rechnungen verhältnismäßig verwickelt, an den qualitativen Ergebnissen dürfte sich aber nur wenig ändern. Es lohnt sich also bei der Unsicherheit der bisherigen empirischen Grundlagen nicht, auf das Zusammenwirken der verschiedenen Effekte näher einzugehen.

1) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. Lond., 159. S. 1. 1937.

Leipzig, Institut für theoretische Physik,  
z. Z. Sonthofen, 6. Oktober 1938.

(Eingegangen 11. Oktober 1938)

## **Betrachtungen zur Röntgenbremsstrahlung**

**Von Helmuth Kulenkampff**

(Mit 3 Abbildungen)

Die Röntgenbremsstrahlung entsteht, wenn ein Elektron das Coulombsche Kraftfeld eines Atomkernes durchläuft und hierbei seine Geschwindigkeit nach Größe und Richtung ändert. In dieser primitiven Formulierung erscheint dieser Vorgang der Strahlungserzeugung besonders einfach, aber es hat doch mehrere Jahrzehnte gedauert, bis hinreichend saubere Versuchsbedingungen realisiert werden konnten, die uns experimentell die nötigen Kenntnisse über den Elementarprozeß der Emission geben.

Theoretisch hat schon im Jahre 1909 Sommerfeld<sup>1)</sup> den Versuch unternommen, aus der einfachen Vorstellung einer geradlinigen Bremsung zu näheren Aussagen über die emittierte Strahlung zu gelangen. Die Rechnung, die damals auf rein klassischer Grundlage ausgeführt wurde, brachte das bekannte Ergebnis, daß die Emission unsymmetrisch erfolgt und daß das Maximum der Intensität um so mehr voreilt, je größer die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ist, ein Ergebnis, das wenig später experimentell jedenfalls qualitativ bestätigt wurde. Der älteren Quantentheorie bereitete eine weitergehende Behandlung dieses Vorganges erhebliche Schwierigkeiten<sup>2)</sup> und erst die wellenmechanische Durchrechnung des Problems in Sommerfelds<sup>3)</sup> bedeutender Arbeit aus dem Jahre 1931 sowie in anschließenden Arbeiten seiner Schüler hat zu einem näheren theoretischen Verständnis dieses Vorganges geführt. Wir können heute sagen, daß wir den Prozeß der Erzeugung der Bremsstrahlung in seinen wesentlichen Zügen, teilweise auch quantitativ, kennen und theoretisch beschreiben können. Man wird nunmehr daran gehen können, feinere Einzelheiten experimentell zu untersuchen und damit Anhaltspunkte zu liefern, nach welcher Richtung die Theorie noch einer strengeren Formulierung bedarf. Einige dieser Fragen will ich in den folgenden Zeilen näher erörtern. Dabei ist von vorn-

1) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **10**. S. 969. 1909.

2) Vgl. A.-W. Maue, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 161. 1932.

3) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 257. 1931.

herein vorausgesetzt, daß stets die Versuchsbedingungen so gewählt sind, daß keine fälschenden Einflüsse vorhanden sind, d. h. daß es sich praktisch um Messungen an dünnen Schichten handelt.

## I.

Unter den eben genannten Bedingungen ist bisher experimentell nur recht wenig über die Energieverteilung im Spektrum bekannt. Eine direkte Messung ist vor mehreren Jahren von Nicholas<sup>1)</sup> ausgeführt worden, aber die Genauigkeit ist offensichtlich sehr gering. Nicholas findet nämlich für die 3 Richtungen  $\vartheta = 40^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $140^\circ$  innerhalb seiner Fehlergrenzen die gleiche spektrale Verteilung, während man schon durch einfache Filtermessungen leicht feststellen kann, daß die spektrale Zusammensetzung der Strahlung vom Emissionswinkel  $\vartheta$  abhängig ist.

Diese Abhängigkeit zeigt sich deutlich bei Bestimmung der azimutalen Intensitätsverteilung für verschiedene Wellenlängen im Spektrum bei gleicher Anfangsenergie der Kathodenstrahlen, wie sie neuerdings unter möglichst sauberen Versuchsbedingungen von Böhm<sup>2)</sup> gemessen worden sind. Man kann aus diesen Kurven die spektrale Verteilung in verschiedenen Richtungen entnehmen, wenn man für eine Richtung zunächst eine bestimmte Annahme über die Form des Spektrums macht.

Man pflegt im allgemeinen die Annahme zu machen, daß für  $\vartheta = 90^\circ$  die spektrale Energieverteilung durch die einfache Gleichung

$$(1) \quad i_\nu = \text{const}$$

gegeben sei und leitet diese aus der Energieverteilung einer massiven Antikathode unter Benutzung des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes für den Energieverlust von Kathodenstrahlen ab. Auf Grund verschiedener Messungen kann man annehmen, daß die Diffusion der Elektronen in einer massiven Antikathode eine Mittelung über alle Richtungen  $\vartheta$  bewirkt, so daß tatsächlich das einfache Gesetz (1) bei einer dünnen Schicht zwar als im Mittel gültig zu erwarten ist, nicht aber gerade für die Richtung  $\vartheta = 90^\circ$ . Ich habe nun für diese Richtung ein Verteilungsgesetz so gesucht, daß nachträglich bei einer Mittelung über alle Kurven der Abb. 1 und 2 das Verteilungsgesetz (1) herauskommt. In Annäherung kann man dann für die Richtung  $\vartheta = 90^\circ$  setzen

$$(2) \quad i_\nu = \text{const} (1 + 0,2 \nu/r_g)$$

1) W. W. Nicholas, Bur. of Stand. Journ. of Res. **2**. S. 837. 1929.

2) K. Böhm, Ann. d. Phys. [5] **33**. S. 315. 1938.

wobei zu bemerken ist, daß der Form dieses Ausdrucks und dem Zahlenfaktor 0,2 natürlich keinerlei allgemeine Bedeutung zukommt. Das Gesetz (2) ist hier lediglich als bequeme Rechengröße benutzt

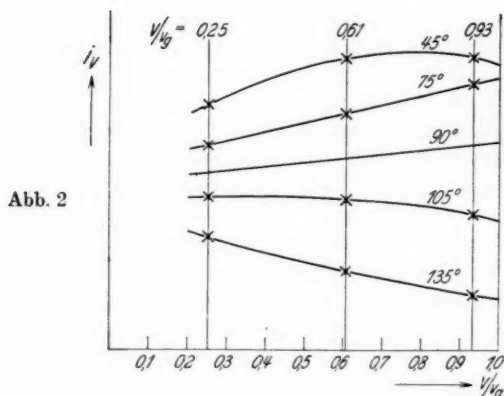
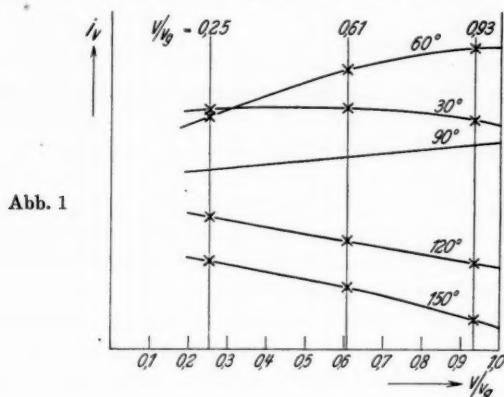


Abb. 1 und 2. Spektrale Energieverteilung in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung bei 31 kV

worden. Es läßt sich leicht zeigen, daß mit dieser Annahme tatsächlich für den Mittelwert  $\bar{i}_v$  mit einer Genauigkeit von einigen Prozent die Form

$$\bar{i}_v = \sum_{\vartheta} i_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta = \text{const}$$

herauskommt.

Auf Grund dieser Annahme sind nun, als ein Beispiel, für die Spannung von 31 kV die spektralen Verteilungskurven für verschiedene

Winkel berechnet und in Abb. 1 und 2 dargestellt. Die zugrunde gelegte Kurve für  $\vartheta = 90^\circ$  ist in beiden Abbildungen zum Vergleich eingetragen. Man erkennt deutlich die starke Abhängigkeit der spektralen Verteilung, wie sie dem Sinne nach bisher durch Absorptionsmessungen bekannt war.

Entsprechend den Messungen von Böhm stehen für jede Kurve leider nur 3 Werte zur Verfügung, für die Wellenlängen  $\lambda = 0,43$ ,  $0,65$  und  $1,60 \text{ \AA}$  bzw. die Frequenzen, bezogen auf die Grenzfrequenz  $\nu_g$ ,  $\frac{\nu}{\nu_g} = 0,93$ ,  $0,61$  und  $0,25$ . Die Kurvenform ist also nicht sehr genau festzulegen, aber ich glaube doch, daß der wahre Verlauf einigermaßen richtig wiedergegeben wird.

Ob die Annahme (2) auch im langwelligen Gebiet richtig ist, läßt sich experimentell nicht entscheiden, da hier Messungen auch an massiven Antikathoden noch fehlen.

## II.

In der erwähnten Arbeit von Böhm sind die azimutalen Intensitätsverteilungskurven für die Grenzfrequenz gemessen worden und mit theoretischen Kurven verglichen, die nach einer von Scherzer<sup>1)</sup> angegebenen relativistischen Formel berechnet sind. Es ergibt sich, wie bei Böhm hervorgehoben, in erster Näherung eine befriedigende Übereinstimmung. Jedoch sind die theoretischen Kurven noch merklich schmaler als die gemessenen. Man ist geneigt, dies auf den Umstand zurückzuführen, daß die Messung ja nicht genau mit der Grenzwellenlänge erfolgt, sondern mit einem durch Filterung ausgesonderten Wellenlängenbereich, dessen mittlere Wellenlänge etwa 10% größer als die Grenzwellenlänge ist.

Wenn man die Annahme macht, daß die Spektralkurven nicht etwa in unmittelbarer Nähe der Grenzfrequenz einen unstetigen Verlauf haben, so kann man aus den Spektralkurven der Abb. 1 und 2 zwanglos eine Extrapolation auf die Grenzfrequenz  $\nu_g$  ausführen. Man erhält dann je nach Steilheit der Spektralkurven etwas andere Werte für die Intensitäten an der Grenze und kann jetzt diese mit den nach Scherzer berechneten vergleichen. Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt<sup>2)</sup> und zeigt, daß für Winkel etwa oberhalb  $100^\circ$  die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der Messung vollkommen ist. Für kleinere Winkel bleibt jedoch die Tatsache bestehen, daß die aus den Messungen für die Grenzfrequenz abgeleitete Kurve breiter als die theoretisch berechnete ist, und zwar glaube ich, daß

1) O. Scherzer, Ann. d. Phys. [5] 13. S. 137. 1932.

2) Im Unterschied von der Darstellung bei Böhm (a. a. O.) sind hier die Intensitäten für die Richtung des Maximums ( $\vartheta = 55^\circ$ ) einander gleichgesetzt.



dieser Unterschied größer als die möglichen Fehler in der Messung ist. Eine genauere Betrachtung zeigt überdies, daß die Extrapolation zu einer Kurve führt, deren Schwerpunkt gegenüber der von Böhm gemessenen bei etwas größeren Winkeln  $\vartheta$  liegt. Um diesen Sachverhalt, der in einer Zeichnung schwer darzustellen ist, quantitativ

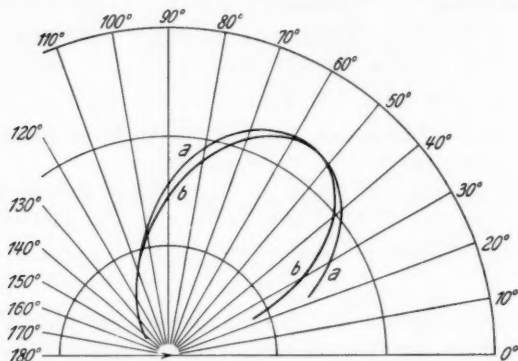


Abb. 3. Azimutale Verteilungskurven für die Grenzfrequenz bei 31 kV.

a) Aus Messungen extrapoliert. b) Theoretisch nach Scherzer

zum Ausdruck zu bringen, sind in der folgenden Tab. 1 die von Böhm gemessenen, die auf  $\nu_g$  extrapolierten und die nach Scherzer berechneten Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Zahlenwerte für die azimutale Intensitätsverteilung, 31 kV, Grenzfrequenz

	$\vartheta =$	30°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	150°
Messung mit $\frac{\nu}{\nu_g} = 0,93$ . .		8,8	11,3	11,6	10,3	7,9	5,3	3,3	2,1 <sub>6</sub>	1,2
Extrapoliert auf $\frac{\nu}{\nu_g} = 1,0$ .		8,6	11,0	11,6	10,5	8,0	5,0	3,1	2,0	0,8 <sub>6</sub>
Theoretisch für $\frac{\nu}{\nu_g} = 1,0$ .		7,2	10,8	11,5	9,8	7,4	5,0	3,0	1,6	0,8 <sub>6</sub>

Die erwähnte Verlagerung des Schwerpunktes der Kurve nach größeren Winkeln bedeutet auch eine kleine Verschiebung des Maximums gegenüber der Angabe in der Arbeit von Böhm. Die Größe der Verschiebung ist in Anbetracht der Fehlergrenzen der Messung nicht sehr genau angebbar und dürfte etwa 2—3° betragen. Dies bedeutet aber, daß auch schon für die Grenzfrequenz selbst ein Unterschied zwischen dem experimentellen und theoretischen Wert

für  $\lambda_{\max}$  bemerkbar ist, der nach den Messungen von Böhm bei längeren Wellen stark hervortritt.

Man hat sich allerdings die Frage vorzulegen, ob nicht dieser Unterschied durch eine ungenaue Auswertung der Messung bedingt sein kann. Hierbei ist auf einen für eine genaue Auswertung grundsätzlich wichtigen Umstand hinzuweisen: Die Messung erfolgt nicht mit genau monochromatischer, sondern mit gefilterter Strahlung, wobei in dem hier behandelten Beispiel als Filter 6 mm Al verwendet wurden. Die mittlere Wellenlänge der durchgelassenen Strahlung ist dann mit Hilfe der bekannten Absorptionskoeffizienten berechnet worden unter Annahme des einfachen Gesetzes (1) für die spektrale Energieverteilung. Die Form des Spektrums ist jedoch, wie oben gezeigt wurde, vom Winkel abhängig und damit auch die mittlere Wellenlänge bei gleichbleibender Filterung. Es fehlt an ausreichenden experimentellen Grundlagen, um diese Abhängigkeit genau zu berechnen, aber eine überschlagsmäßige Betrachtung zeigt, daß ein solcher Einfluß im vorliegenden Fall nur gering sein kann.

Man muß also auch auf Grund dieser Betrachtung den noch vorhandenen kleinen Unterschied für reell halten und wird ihn allgemein wohl darauf zurückführen können, daß in der bisherigen Theorie die Annahme  $\frac{\alpha \cdot Z}{\beta_1} \ll 1$  vorausgesetzt ist, während in Wirklichkeit bei den Böhmischen Messungen  $\frac{\alpha \cdot Z}{\beta_1} = 0,27$  ist.

### III.

Es besteht ersichtlich ein Zusammenhang zwischen der azimutalen Intensitätsverteilung und der Polarisierung der Strahlung, wie er formal durch das sogenannte Depolarisationsverhältnis  $D$  zum Ausdruck kommt. Allerdings ist, worauf Herr Dr. Elwert mich freundlichst aufmerksam machte, bei genauerer Rechnung der Zusammenhang nicht so einfach, wie er in den Sommerfeldschen Formeln vom Jahre 1931 erscheint. Ich möchte jedoch an dieser Stelle darauf hinweisen, daß ebenso wie bei den azimutalen Verteilungskurven auch der Polarisationsgrad zwar qualitativ mit den Aussagen der bisherigen Theorie übereinstimmt, quantitativ aber gegen längere Wellen im Spektrum einen stärkeren Abfall zeigt. Ich selbst habe vor mehreren Jahren Messungen des Polarisationsgrades ausgeführt, über deren Ergebnis ich damals nur kurz berichtet habe<sup>1)</sup>. Die Messungen sind seiner Zeit an 0,6  $\mu$  starken Al-Folien als Antikathode ausgeführt worden; nachdem nunmehr die Untersuchungen von Böhm gezeigt haben, daß in diesen Schichten noch merkliche Fälschung durch die Diffusion der Kathodenstrahlen auftritt, liegt der Verdacht nahe, daß auch meine früheren Polarisationsmessungen aus diesem Grunde bei langen Wellen zu kleine Werte ergaben. Ich möchte deshalb darauf

1) H. Kulenkampff, Phys. Ztschr. 30. S. 514. 1929.

hinweisen, daß ich bei der Auswertung meiner Messungen bereits eine gewisse Diffusion als wahrscheinlich vorhanden angenommen und die direkt gemessenen Werte entsprechend korrigiert hatte. Ich habe damals einen mittleren Streuwinkel von etwa  $15^\circ$  angenommen und der Vergleich der azimutalen Verteilungskurven von Böhm mit meinen früheren zeigt, daß diese Annahme ziemlich richtig war. Die früher gemessenen und veröffentlichten Werte für den Polarisationsgrad bedürfen also auch jetzt keiner wesentlichen Korrektur.

Für höhere Spannungen sind diese Messungen des Polarisationsgrades später von Piston<sup>1)</sup> bestätigt worden, der darüber hinaus noch das bemerkenswerte Ergebnis fand, daß die Abnahme des Polarisationsgrades im langwelligen Gebiet des Spektrums bei schweren Elementen sehr viel rascher als bei leichten erfolgt, ein Umstand, der in der bisherigen Formulierung der Theorie noch nicht zum Ausdruck kommt. Man wird damit auf die Frage geführt, ob auch die Form der azimutalen Verteilungskurven von der Ordnungszahl abhängig ist. Hierüber existieren bisher nur ganz vereinzelte Messungen, die jedoch keine bestimmte Aussage gestatten, weil in Folien aus schwereren Elementen auch die Diffusion der Kathodenstrahlen entsprechend größer ist.

Es ist zu hoffen, daß es gelingen wird, einige der hier besprochenen speziellen Probleme experimentell hinreichend sauber zu untersuchen und ich möchte dem Wunsche Ausdruck geben, daß es Geheimrat Sommerfeld, dessen Interesse für die theoretische Behandlung der Bremsstrahlung stets so groß gewesen ist, vergönnt sein möge, auch die Theorie im Sinne einer schärferen Erfassung feiner Einzelheiten weiterzuführen.

1) D. S. Piston, Phys. Rev. 49. S. 275. 1936.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, September 1938.

(Eingegangen 23. September 1938)

**Über das kontinuierliche Spektrum  
der Hg-Hochdrucklampe, des Unterwasserfunken  
und ähnlicher Gasentladungen**

**Von A. Unsöld**

(Mit 3 Abbildungen)

**Einleitung**

Da die Theorie der kontinuierlichen Spektren von Sonne und Sternen noch mancherlei Schwierigkeiten quantitativer Art bietet, so erscheint es wünschenswert, auch im Laboratorium die Erforschung der kontinuierlichen Spektren weiterzutreiben, zumal neben der Astrophysik auch verschiedene Zweige der Gasentladungsphysik an derartigen Untersuchungen interessiert sein dürften.

In qualitativer Hinsicht hat W. Finkelnburg<sup>1)</sup> durch mehrere Arbeiten die Entstehung der Gasentladungskontinua weitgehend geklärt. In quantitativer Hinsicht hat kürzlich H. Maecker<sup>2)</sup> an der Säule des Kohlelichtbogens die ersten Ergebnisse unter definierten Bedingungen erhalten. In der vorliegenden Note möchten wir — nach einem kurzen Überblick über die großenteils schon bekannten Grundlagen der Theorie — uns hauptsächlich mit dem Kontinuum der Quecksilberhochdrucklampe beschäftigen. In experimenteller Beziehung können wir dabei auf die schönen Arbeiten aus den Laboratorien der Philips' Gloeilampenfabriken-Eindhoven und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung — Berlin zurückgreifen. Anschließend werden wir zeigen, daß selbst für ein so unübersichtliches Gebilde wie den Unterwasserfunken die Theorie noch einige Aussagen erlaubt, die ohne weiteres an der Erfahrung geprüft werden können.

---

1) W. Finkelnburg, Ztschr. f. Phys. 88. S. 297, 763, 768. 1934, sowie insbesondere dessen Buch: *Kontinuierliche Spektren* (Berlin 1938).

2) H. Maecker, Verh. d. dtsh.-phys. Ges. 19. S. 82. 1938.

1. Theorie der kontinuierlichen Spektren teilweise ionisierter Gase<sup>1)</sup>

Rechnen wir zunächst „wasserstoffähnlich“, so ist der Absorptionskoeffizient<sup>2)</sup> pro Atom im  $n^{\text{ten}}$  Quantenzustand bei der Frequenz  $\nu$  [sec<sup>-1</sup>]

$$(1) \quad a_n = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m e^{10}}{c h^6 \cdot n^3} \cdot \frac{1}{\nu^3}.$$

Die Anzahl der Atome im Zustand  $n$  relativ zu der (überwiegenden) Zahl der Atome im Grundzustand  $n = 1$  ist bei der Temperatur  $T$  nach Boltzmann gleich

$$n^2 \cdot e^{-\frac{E_1 - E_n}{kT}},$$

wo  $E_n = \frac{Rhc}{n^2}$ , die (positiv gezählte) Energie des  $n^{\text{ten}}$  Quantenzustandes und  $n^2$  dessen statistisches Gewicht relativ zum Grundzustand bedeutet. Setzen wir noch zur Abkürzung

$$(2) \quad u_n = \frac{E_n}{kT} = \frac{Rhc}{kT} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{und} \quad u = \frac{h\nu}{kT},$$

so wird der gesamte *diskret-kontinuierliche* Anteil des Absorptionskoeffizienten, gerechnet pro Atom im Grundzustand

$$(3) \quad x_\nu = \frac{64\pi^4}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m e^{10}}{c h^6 \cdot \nu^3} \cdot \sum_{\substack{n \\ \frac{h\nu}{kT} > u_n}} \frac{1}{n^3} e^{-(u_1 - u_n)}.$$

Um unsere Rechnungen — wenigstens näherungsweise — auch auf andere Elemente anwenden zu können, müssen wir in Gl. (3) noch einige sinngemäße Abänderungen vornehmen:

1. Die Kernladungszahl  $Z = 1$  ersetzen wir durch eine etwas größere  $Z_{\text{eff}}$ , so daß Gl. (3) noch einen Faktor  $Z_{\text{eff}}^2$  erhält.

2. In komplizierteren Spektren sind im Grundzustand wegen des Pauliverbotes nicht alle a priori denkbaren Zustände realisiert. Es ist also in Gl. (3) noch ein Gewichtungsfaktor  $\gamma$  anzubringen, der z. B. beim Quecksilber — da ein Triplettgrundterm verboten ist —  $\gamma = \frac{3+1}{1} = 4$  wird.

3. Da in komplizierteren Spektren jeder ursprüngliche Wasserstoffterm in zahlreiche Terme aufgespalten erscheint, so dürften die einzelnen Absorptionskanten weitgehend verschmiert sein und es

1) Hierzu auch A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären. Kap. VI (Berlin 1938); dort weitere Literaturangaben.

2) Die quantenmechanische Begründung der Kramersschen Formel wurde von J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. (A) **126**, S. 654. 1930 u. A. W. Maue, Ann. d. Phys. [5] **13**, S. 161. 1932 gegeben.

erscheint vernünftig, die Summe in Gl. (3) durch ein Integral zu ersetzen. Wir schreiben also

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum \frac{\Delta n}{n^3} \cdot e^{-(u_1 - u_n)} &\longrightarrow -\frac{1}{2} \int e^{-(u_1 - u_n)} d\left(\frac{1}{n^2}\right) \\ &= -\frac{e^{-u_1}}{2u_1} \int_u^0 e^{u_n} du_n = \frac{e^{-u_1}}{2u_1} (e^u - 1) \end{aligned} \right.$$

und erhalten für den diskret-kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten pro Atom schließlich

$$(5) \quad \kappa_\nu = \gamma \cdot \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 \cdot Z_{\text{eff}}^2}{c h k^2} \cdot \frac{e^{-u_1}}{T^2} \cdot \frac{e^u - 1}{u^3}.$$

Dabei wird man nun  $u_1$  in der Exponentialfunktion nicht mehr als Wasserstoffionisierungsarbeit /  $kT$ , sondern — entsprechend dem Ursprung unserer Formeln — als wirkliche Ionisierungsarbeit  $\chi/kT$  aufzufassen haben<sup>1)</sup>.

Um neben den diskret-kontinuierlichen auch die *kontinuierlich-kontinuierlichen* Übergänge zu berücksichtigen, brauchen wir nur in (4) die Integration über  $u = 0$  hinaus bis  $-\infty$  zu erstrecken und erhalten also statt des Faktors  $e^u - 1$  in Gl. (5) einfach  $e^u$ .

Bei hohen Drucken werden neben den besprochenen Übergängen auch die stark *verbreiterten* Terme dicht unterhalb der Ionisierungsgrenze (d. h. kleine negative Energiewerte) noch einen Beitrag zur kontinuierlichen Absorption liefern. In vielen Fällen (wie eine Betrachtung des Termschemas zeigt, beim Hg besonders gut) kann man diesem Effekt hinreichend Rechnung tragen, indem man sich innerhalb eines passend gewählten Bereichs  $\Delta E$  bzw.  $\Delta u = \frac{\Delta E}{kT}$  unterhalb der Ionisierungsgrenze alle Terme vollständig verschmiert denkt. Die Integration in Gl. (4) beginnt dann statt bei  $u$  schon bei  $u + \Delta u$  und man erhält in dem Ausdruck für das gesamte  $\kappa$ , statt  $e^u$  den Faktor  $e^{u + \Delta u}$ .

Zusammenfassend stellen wir noch einmal fest: Der gesamte kontinuierliche Absorptionskoeffizient eines teilweise ionisierten Gases ist pro Atom:

$$(6) \quad \kappa_\nu = \gamma \cdot \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^6 \cdot Z_{\text{eff}}^2}{c h k^2} \cdot \frac{e^{-u_1}}{T^2} \cdot \frac{e^{u + \Delta u}}{u^3}.$$

1) Ob man für den Faktor  $u_1$  im Nenner dasselbe tut, oder — wie oben — den Wasserstoffwert einsetzen soll, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Der Unterschied ist jedenfalls nicht sehr erheblich.

Er setzt sich zusammen aus den drei Anteilen:

Kont.-kont. : Kont.-diskr. : Verschmierte Linien

in den Verhältnissen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{lll} 1 & : & e^u - 1 & : & e^{u + \Delta u} - e^u \\ \text{oder} & & & & \\ e^{-u} & : & 1 - e^{-u} & : & e^{\Delta u} - 1. \end{array} \right.$$

Aus diesen Proportionen können wir schon einige interessante Schlüsse ziehen: Im optischen Gebiet, sagen wir bei  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  bzw.  $\nu = 25000 \text{ cm}^{-1}$  und bei Temperaturen der Größenordnung  $T \sim 6000^\circ$  (z. B. Sonne, Lichtbogen usw.) ist  $u = \frac{1,43}{\lambda T} \approx 6$ , d. h.  $e^{-u} \ll 1$ . Die *kont.-kont.* Übergänge spielen also im Vergleich zu den *kontinuierlich-diskreten* eine ganz untergeordnete Rolle. Das Pseudokontinuum der *verbreiterten Linien* wird bei steigender Druckverbreiterung die Oberhand gewinnen, sobald  $\Delta u > 1$ , d. h. wenn (in unserem Beispiel) die meisten Terme innerhalb eines Bereiches von  $\sim 4200 \text{ cm}^{-1}$  oder 0,5 Volt unterhalb der Ionisierungsgrenze völlig verwaschen sind.

Statt den Absorptionskoeffizienten  $\kappa_\nu$  zu betrachten, dürfte es für die Zwecke der Gasentladungsphysik manchmal zweckmäßiger sein, direkt die *Emission*  $4\pi \epsilon_\nu$  pro Kubikzentimeter, Frequenzeinheit  $[\text{sec}^{-1}]$  und Raumwinkel  $4\pi$  anzuschreiben: Vom Absorptionskoeffizienten pro Atom gehen wir zunächst zum Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter über, indem wir mit der Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter  $n = \frac{P_g}{kT}$  ( $P_g$  = Gasdruck) multiplizieren. Sodann müßten wir neben den eigentlichen Absorptionsprozessen noch die erzwungenen Übergänge berücksichtigen und mit  $4\pi \times$  der Kirchhoff-Planck-Funktion multiplizieren. Einfacher kommt man — wie z. B. aus der Einsteinschen Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes leicht zu ersehen ist — zu genau demselben Ergebnis, indem man  $\kappa_\nu \cdot \frac{P_g}{kT}$  aus Gl. (6) nur mit  $4\pi \times$  dem „Wienschen Teil“ der Kirchhoff-Planck-Funktion multipliziert, d. h. mit  $\frac{8\pi h \nu^3}{c^2} e^{-u}$ . So erhalten wir schließlich entsprechend Gl. (6) die gesamte Emission pro Kubikzentimeter und Frequenzeinheit

$$(8) \quad 4\pi \epsilon_\nu = \gamma \cdot \frac{128\pi^3}{3\sqrt{3}} \left( \frac{e^2}{hc} \right)^3 Z_{\text{eff.}}^2 \cdot e^{-(u_1 - \Delta u)} \cdot P_g.$$



Das Bemerkenswerteste an dieser Beziehung ist ohne Zweifel, daß sie die Frequenz  $\nu$  nicht mehr enthält. D. h. wir erwarten eine für alle Spektralgebiete konstante Emission pro Frequenzeinheit<sup>1)</sup>.

## 2. Das kontinuierliche Spektrum der Hg-Hochdrucksäule<sup>2)</sup>

Um die Messungen von W. Elenbaas<sup>3)</sup> über die Energieverteilung im Spektrum vier verschiedener<sup>4)</sup> Hg-Hochdrucklampen mit der Theorie vergleichen zu können, müssen wir sie zunächst auf absolute Einheiten reduzieren. Elenbaas gibt die pro Zentimeter Säulenlänge ausgestrahlte Energie pro Einheit der durch die Bauart seines Spektrometers bedingten Abszissenskala  $x$ , nennen wir sie  $S_x$ . Mit Hilfe der a. a. O. markierten Wellenlängen haben wir nun die Beziehung zwischen  $x$  und der Frequenz  $\nu$ , d. h.  $x = x(\nu)$  ermittelt und können damit  $S$  auf die Frequenzeinheit [ $\text{sec}^{-1}$ ] beziehen:

$$(9) \quad S_x dx = S_\nu d\nu \quad \text{oder} \quad S_\nu = S_x \cdot \frac{dx}{d\nu}.$$

Für die von deutlich erkennbaren Linien einigermaßen freien Teile des Spektrums haben wir die so auf absolute Einheiten umgerechneten

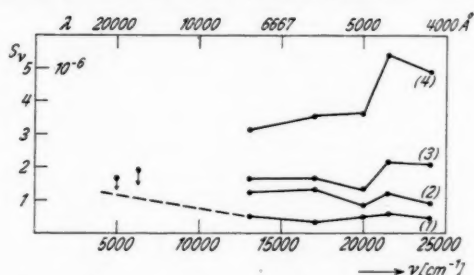


Abb. 1. Ausstrahlung  $S_\nu$  [erg] pro Zentimeter Säulenlänge und pro Frequenzeinheit [ $\text{sec}^{-1}$ ] für vier verschiedene Quecksilberhochdrucklampen (nähere Angaben in Tab. 1) umgerechnet nach W. Elenbaas, Physica 3. S. 859. 1936

Meßwerte der  $S_\nu$  in Abb. 1 nochmals aufgetragen. In Anbetracht der bekannten Schwierigkeit spektralphotometrischer Messungen wird man gut tun, ihre Genauigkeit nicht zu überschätzen.

Aus dem Laboratorium der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung-Berlin wurde mir freundlichst eine weiter ins UV

1) Erst im Lymangebiet bei  $h\nu > E_1$  wird unsere Rechnung natürlich ungültig.

2) Vgl. W. Uytterhoeven, Elektrische Gasentladungslampen (Berlin 1938).

3) W. Elenbaas, Physica 3. S. 859. 1936.

4) Nähere Angaben vgl. Tab. 1.

reichende Meßreihe zur Verfügung gestellt, die in Abb. 2 dargestellt ist. Der Skalenwert der Ordinaten muß hier vorerst offen bleiben.

Die empirischen Kurven passen zunächst recht gut zu der von der Theorie geforderten näherungsweisen Frequenzunabhängigkeit des  $4\pi\epsilon$ , bzw.  $S_\nu$ .

Etwas umständlicher wird der Vergleich von Beobachtung und Theorie hinsichtlich der Absolutwerte der Ausstrahlung  $S_\nu$ . Be-

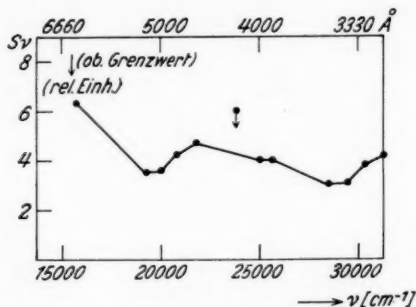


Abb. 2. Ausstrahlung pro Frequenzeinheit (Ordinatenmaßstab willkürlich) einer Hg B 500 s G-Lampe nach Messungen im Laboratorium der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin

sprechen wir zuerst der Reihe nach die noch offen gebliebenen Größen unserer Gl. (8):

Der Gewichtungsfaktor  $\gamma$  ist — wie schon bemerkt — beim Quecksilber gleich 4 zu setzen, da das Pauliprinzip als Grundzustand nur einen Singulettterm erlaubt.

Die effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  setzen wir  $\approx 1$ . Verschiedene Anzeichen theoretischer und experimenteller Art — auf die hier nicht näher eingegangen werden soll — weisen darauf hin, daß der vom Verf. früher bevorzugte Wert  $Z_{\text{eff}} = 2,5$  wohl zu groß ist.

Wie steht es nun mit der Verschmierung der Linien? D. h. bis zu welchem (negativen) Energiewert  $\Delta E = \Delta u \cdot kT$  können wir die Hg-Terme in einer Hochdruckentladung als weitgehend verschmiert betrachten? Eine erschöpfende Antwort auf diese Frage könnten selbstverständlich nur eingehende Untersuchungen über die Druckverbreiterung der Hg-Linien<sup>1)</sup> geben, aber eine grobe Abschätzung ist ohne weiteres möglich. Aus dem Termeschema des Hg-Spektrums ersieht man nämlich, daß etwa 1 Volt  $\approx 8100 \text{ cm}^{-1}$

1) Hierzu R. Rompe u. P. Schulz, Ztschr. f. Phys. **108**, S. 654 u. 110. S. 223. 1938.

unterhalb der Ionisierungsgrenze plötzlich eine sehr dichte Folge von  $D, F \dots$ -Termen einsetzt, die schon bei mäßigen Drucken in ein Kontinuum verwandelt werden dürfte. Wir setzen also provisorisch  $\Delta E \approx 1$  Volt.

Der Druck  $P_g$  ist für die betrachteten vier Röhren bei Elenbaas a. a. O. angegeben; auf seine Bestimmung brauchen wir hier nicht einzugehen.

Die Temperatur  $T$  kann zunächst für die Röhrenachse ( $T = T_m$ ) nach den Arbeiten von W. Elenbaas folgendermaßen ermittelt werden: Aus Gradient  $G$  [Volt/cm] und Röhrendurchmesser  $d$  [mm] berechne<sup>1)</sup> man zunächst die Quecksilbermenge  $m$  Milligramm pro Zentimeter Rohrlänge. In Verbindung mit der Leistungsaufnahme  $L$  Watt pro Zentimeter erhält man dann nach einer weiteren halbempirischen Formel<sup>2)</sup> den Wert von  $T_m$  selbst (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Vergleich von Experiment und Theorie für vier von W. Elenbaas (Physica 3. S. 859. 1936) untersuchte Quecksilberhochdrucklampen

Röhre	$d$ in mm	$G$ in Volt/cm	$L$ in Watt/cm	$P_g$ in Atm.	$T_m$ ° abs.	Ausstrahlung $S_v$ [erg]	
						ber.	beob.
1	4,25	120	40	20	5950	$(0,5 \cdot 10^{-8})$	$50 \cdot 10^{-8}$
2	4,5	135	720	20	7750	$4 \cdot 10^{-7}$	$12 \cdot 10^{-7}$
3	2	500	500	130	7400	$3 \cdot 10^{-7}$	$17 \cdot 10^{-7}$
4	1	800	710	200	8200	$4 \cdot 10^{-7}$	$35 \cdot 10^{-7}$

Bezeichnungen:  $d$  = Röhrendurchmesser in mm,  
 $G$  = Gradient der Säule in Volt/cm,  
 $L$  = Leistungsaufnahme in Watt pro cm Säule,  
 $P_g$  = Druck in Atm.,  
 $T_m$  = Temperatur in der Röhrenachse,  
 $S_v$  = Ausstrahlung [erg] pro cm Säulenlänge  
 und pro Frequenzeinheit [ $\text{sec}^{-1}$ ].

Um nun schließlich die gemessene Ausstrahlung  $S_v$  pro Zentimeter der Säule mit der Theorie vergleichen zu können, müssen wir uns erst noch kurz mit der Verteilung der Intensität des kontinuierlichen Spektrums über den Säulenquerschnitt befassen.

Bezeichnen wir die Temperatur in der Achse der Entladung mit  $T_m$ , im Abstand  $r$  davon mit  $T = T(r)$ , so ist nach Gl. (8) die Strahlungsergiebigkeit bei  $r$ , bezogen auf die der Achse, gegeben durch

$$(10) \quad e^{-\frac{\lambda - \Delta E}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)},$$

1) W. Elenbaas, Physica 2. S. 176. Gl. (9). 1935.

2) W. Elenbaas, Physica 2. S. 762. 1935.

wobei  $\chi$  die Ionisierungsspannung des Quecksilbers und  $\Delta E$  den Energiebereich der verschmierten Terme bedeutet. Wir definieren nun einen *wirksamen Radius*  $\varrho$  der Entladungsbahn, indem wir festsetzen, daß ein (gedachter) gleichmäßig leuchtender Zylinder mit dem Querschnitt  $\pi \varrho^2$  und der maximalen Strahlungsergiebigkeit (Temperatur  $T_m$ ) dieselbe Ausstrahlung geben soll wie die wirkliche Entladungsbahn. Nach (10) ist also offensichtlich ( $R$  = Radius der Röhre):

$$(11) \quad \pi \varrho^2 \cdot e^{-\frac{\chi - \Delta E}{k T_m}} = \int_0^R e^{-\frac{\chi - \Delta E}{k T}} \cdot 2\pi r dr$$

oder

$$(12) \quad \varrho^2 = \int_0^R e^{-\frac{\chi - \Delta E}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)} dr^2.$$

Nimmt man an, daß der Verlauf von  $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}$  als Funktion von  $r/R$  für alle Röhren gleich ist, so kann man nach den Angaben von W. Elenbaas<sup>1)</sup> das Integral ohne weiteres ausrechnen und erhält mit  $\chi - \Delta E = 10,4 - 1 = 9,4$  Volt den Wert

$$(13) \quad \varrho = 0,18 R.$$

Es ist noch interessant, die Verteilung (10) der Ergiebigkeit des Kontinuums mit der für selbstabsorptionsfreie Linien zu erwartenden zu vergleichen: Letztere geht proportional der Zahl der Atome pro Kubikzentimeter (bei konstantem Druck also mit  $T^{-1}$ ) mal dem Boltzmannfaktor für den oberen Quantenzustand. Nennen wir dessen Anregungsenergie  $\chi_n$ , so entspricht also dem Verteilungsgesetz (10) nunmehr für die Linien

$$(14) \quad \frac{T_m}{T} e^{-\frac{\chi_n}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)}.$$

Da die Änderung des Faktors  $1/T$  gegenüber der Exponentialfunktion unwesentlich ist, so müßten wir erwarten, daß die Querverteilung des Kontinuums über die Entladung weitgehend der der hochangeregten Linien entspricht.

Messungen von E. Fischer und H. König<sup>2)</sup> einerseits und F. Rößler<sup>3)</sup> andererseits zeigen, daß dies für relativ schwach belastete Röhren *nicht* zutrifft. Vielmehr nimmt hier die Helligkeit des Kontinuums von der Achse aus zunächst zwar ab, steigt aber dann nach der Rohrwand hin wieder an. Nach F. Rößler (a. a. O.) ist diese Erscheinung auf Fluoreszenz von  $Hg_2$ -Molekülen zurückzuführen. Bei stark belasteten Lampen und insbesondere beim Übergang zu Höchstdrucken ( $Hg B 500$ ) dagegen nähert sich jedoch nach F. Rößler (a. a. O.) das Verhalten des Kontinuums weitgehend unseren theoretischen Erwartungen.

1) W. Elenbaas, *Physica* 1. S. 673. 1934.

2) E. Fischer u. H. König, *Phys. Ztschr.* 39. S. 313. 1938.

3) F. Rößler, *Ztschr. f. Phys.* 110. S. 352. 1938.

Auf Grund der im vorhergehenden bereitgestellten Daten können wir nun vollends für die von W. Elenbaas untersuchten Röhren die beobachtete Intensität des Kontinuums<sup>1)</sup> mit der berechneten vergleichen (Tab. 1). Abgesehen von der schwächst belasteten Röhre, für welche unsere — hier gar nicht zuständige — Theorie eine  $\sim 100$ mal zu kleine Intensität gibt, ist die Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie größenordnungsmäßig befriedigend. Die berechneten Werte sind zwar noch um Faktoren  $\sim 5$  zu klein, doch sind hierfür verschiedene plausible Erklärungen möglich: Unser angenommenes  $\Delta E \approx 1$  Volt kann noch etwas zu klein sein oder — nach R. Rompe und P. Schulz (a. a. O.) ist dies sogar ziemlich sicher — die nach W. Elenbaas berechneten Temperaturen sind noch etwas zu niedrig.

### 3. Der Unterwasserfunke

Im Gegensatz zur Quecksilberhochdrucklampe können wir im Unterwasserfunken wohl kaum thermisches Gleichgewicht erwarten. Aber schon wenn wir nur annehmen dürfen, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen sich durch Überlagerung mehrerer

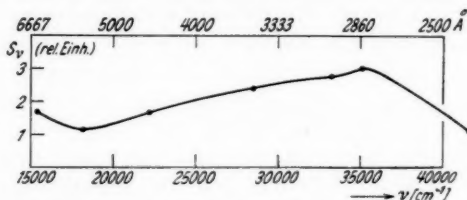


Abb 3. Ausstrahlung des Unterwasserfunkens pro Frequenzeinheit nach Messungen von I. Wyneken, Ann. d. Phys. 86. S. 1071. 1928.

Maxwellkurven darstellen läßt (daß wir also sozusagen ein „Gemisch verschiedener Temperaturen“ haben) ist nach Gl. (8) zu erwarten, daß die Intensität  $S_v$  des Kontinuums pro Frequenzeinheit konstant ist. In Abb. 3 haben wir die von I. Wyneken<sup>2)</sup> im Bereich  $\lambda$  6500—2400 Å ausgeführten Messungen nach der Beziehung  $S_v \sim S_\lambda \cdot \lambda^2$  auf  $S_v$  reduziert. Die Zahlenwerte schwanken immerhin im ganzen Spektralbereich höchstens um  $\pm 50\%$ , so daß die Theorie wenigstens den

1) Da — wie wir sahen —  $\Delta u \gg 1$  ist, so müssen wir das Kontinuum der Hg-Hochdrucklampe als ein Pseudokontinuum stark druckverbreiteter Linien auffassen. In der Tat lassen übrigens die mit großer Auflösung ausgeführten Registrierungen der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung eine reelle „Struktur“ des Kontinuums erkennen.

2) I. Wyneken, Ann. d. Phys. 86. S. 1071. 1928.

groben Charakter der Erscheinungen richtig darzustellen scheint. Nach der Herleitung unserer Gl. (8) ist zu erwarten, daß das  $S_{\nu} = \text{const}$ -Gesetz desto besser gilt, je weiter man ins langwellige Gebiet vordringt. Im kurzwelligen UV dagegen sollte bei einem  $h\nu$  von der Größenordnung der Ionisierungsarbeit der leuchtenden Atome schließlich ein Absinken der  $S_{\nu}$ -Kurve erfolgen. Die Theorie läßt also erwarten, daß verschiedene Unterflüssigkeitsfunken im langwelligen Gebiet sich weitgehend gleichartig verhalten, während im kurzwelligen UV je nach Elektrodenmaterial, Flüssigkeit usw. individuelle Züge zum Vorschein kommen dürften. Es wäre interessant, diese Frage auch experimentell in Angriff zu nehmen.

Herrn Dr. R. Rompe und Herrn Dr. M. Schön von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Berlin) bin ich für mancherlei Anregungen sowie für die Überlassung der Unterlagen von Abb. 2 zu großem Dank verpflichtet.

Vor allem aber möchte ich diese kleine Anwendung theoretisch-astrophysikalischer Methoden auf ein Problem der Gasentladungstechnik nicht abschließen, ohne in dankbarer Erinnerung an die Entstehungszeit der ersten Ansätze zur quantitativen Deutung der Sternspektren meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat A. Sommerfeld, die herzlichsten Glückwünsche zu seinem 70. Geburtstag darzubringen.

Kiel, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 11. Oktober 1938)

**Über die Fourieranalyse von  
interferometrischen Messungen an freien Molekülen  
Von P. Debye und M. H. Pirene**

(Mit 7 Abbildungen)

Das erste Verfahren, das dazu dient, um mittels Streuung von Röntgen- bzw. Kathodenstrahlen an mehratomigen Gasen etwas über die Molekülstruktur zu erfahren, ist prinzipiell sehr einfach. Zuerst bestimmt man experimentell die Winkelabhängigkeit der Streuintensität, und dann versucht man unter Annahme eines bestimmten Modells auf rechnerischem Wege unter Einführung geeigneter Atomformfaktoren zu demselben Ergebnisse zu kommen. Das Modell, das die Übereinstimmung gibt, wird als richtig angenommen. Dieses Verfahren ist für die zwei Interferenzmethoden viel, und zwar für die Röntgeninterferenzen ausschließlich, gebraucht worden.

Die Fourieranalyse, die Bragg für Kristalle und Compton für einatomige Gase gebraucht haben, um die Ladungsverteilung in Gitterzellen, bzw. im Atom, von den Streuintensitätsmessungen aus zu erhalten, läßt sich nicht auf mehratomige Gasmoleküle übertragen. Das experimentelle Resultat stellt nämlich bei freien Molekülen eine Mittelung dar über die *Intensitäten*, die für verschiedene Orientierungen des Moleküls verschiedene Winkelverteilung zeigen. Bei Kristallen bestimmter Orientierung kommt keine Mittelung in Frage, und die Elektronenverteilung im Atom wird als zentrisch symmetrisch angenommen, so daß auch hier nicht gemittelt zu werden braucht.

Eine neue Methode, welche die Abstände der Atome im Molekül direkt zu messen erlauben soll, ist 1935 von L. Pauling und L. O. Brockway<sup>1)</sup> veröffentlicht worden. Bei dieser, durch die Autoren „radial distribution“ Methode genannt, verfährt man folgendermaßen: Aus der Winkelverteilung der experimentell gemessenen Intensitäten leitet man durch Fourieranalyse eine Funktion  $D(r)$  ab, welche Maxima haben soll für die Werte von  $r$ , die gleich den

1) L. Pauling u. L. O. Brockway, J. Amer. Ch. Soc. 57. S. 2684. 1935.



verschiedenen Abständen von Kern zu Kern im Molekül sind. In der Praxis hat diese Methode Abstandswerte geliefert, die oft in guter Übereinstimmung mit den nach dem alten Verfahren erschlossenen Werten sind. Da aber keine eingehende theoretische Diskussion dieser Methode bisher vorhanden ist, und da überdies die Fragestellung ein typisches Interferenzproblem darstellt, möchten wir glauben, daß seine Erörterung in diesem, Sommerfeld gewidmeten Hefte besonders geeignet ist. Der erste der beiden Verf. dieses Beitrages gedenkt dabei dankbar seiner schönen Münchner Jahre, als er vom Meister in der mathematischen Behandlung solcher Probleme so viele Anregungen erhalten durfte und so liebevoll gefördert wurde.

### § 1. Definition der Funktion $D(r)$

#### a) Röntgeninterferenzen

Das Röntgenlicht der Wellenlänge  $\lambda$  möge in der durch den Einheitsvektor  $\mathfrak{S}_0$  bezeichneten Richtung einfallen und in der durch den Einheitsvektor  $\mathfrak{S}$  gekennzeichneten Richtung beobachtet werden. In einem Volumenelement  $dV$ , in seiner Lage im Molekül durch einen Radiusvektor  $\mathbf{r}$  in bezug auf einen beliebig gewählten Zentralpunkt charakterisiert, sei die Elektronendichte  $\rho$  (mittlere Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit). Dann ist die kohärent gestreute Amplitude proportional

$$\int e^{ik(\sigma, \mathbf{r})} dV,$$

wobei

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{und} \quad \sigma = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0$$

gesetzt ist. Hieraus folgt für die gestreute Intensität  $J_s$ , welche in einem Abstände  $R$  vom Molekül, groß verglichen mit seinen Abmessungen, beobachtet werden kann

$$(1) \quad \frac{J_s}{J_p} = \frac{a^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \iint \rho_1 \rho_2 e^{ik(\sigma, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} dV_1 dV_2$$

unter Einsetzung aller Faktoren und unter Annahme natürlicher unpolarisierter Primärstrahlung. Dabei ist  $J_p$  die primäre Intensität,  $a$  der Elektronenradius, definiert durch die übliche Beziehung  $a = \frac{e^2}{\mu c^2}$  ( $e$  = Elektronenladung,  $\mu$  = Elektronenmasse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit) und  $\Theta$  der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl, so daß durch den Faktor  $\frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}$  der Einfluß der durch die Streuung verursachten Polarisation berücksichtigt wird.

Nun ist  $J_s$  bei freien Molekülen nicht die wirklich beobachtete Intensität. Gl. (1) gibt verschiedene Resultate je nach der Orientierung des Moleküls in bezug auf das durch  $\sigma$  definierte, raumfeste, durch Einfallswinkel und Streuwinkel festgelegte Bezugssystem. Tatsächlich wird diejenige Intensität beobachtet, welche man durch Mittelung von  $J_s$  über alle möglichen Orientierungen des Moleküls erhält.

Man kann nun diese Mittelung so ausführen, daß man zuerst seine Aufmerksamkeit auf zwei in bezug auf das Molekül festgewählte Volumenelemente  $dV_1$  und  $dV_2$  konzentriert. Dann hat man den Mittelwert von  $e^{ik(\sigma, r_1 - r_2)}$  unter dem Integral zu bilden. Da  $r_1 - r_2$  den Radiusvektor  $r_{12}$  bedeutet, welcher die beiden Volumenelemente verbindet und  $\sigma$  eine feste Raumrichtung hat, so läuft diese Mittelung darauf hinaus, das Integral

$$\int e^{iksr \cos \vartheta} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

zu bestimmen. Dabei bedeutet  $s$  den Absolutbetrag von  $\sigma$ , welcher gleich  $2 \sin \frac{\Theta}{2}$  ist,  $\vartheta$  ist der Winkel zwischen  $\sigma$  und  $r_{12}$ , die Größe  $r$  ist der Absolutwert von  $r_{12}$  und  $d\Omega$  ist das Element des räumlichen Winkels. Das Integral hat den Wert

$$\frac{\sin ksr}{ksr},$$

somit erhält man zur Berechnung der mittleren Intensität  $J_s$  die Beziehung

$$(2) \quad \frac{\bar{J}_s}{J_p} = \frac{a^3}{R^3} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \iint \varrho_1 \varrho_2 \frac{\sin ksr}{ksr} dV_1 dV_2.$$

Gl. (2) gilt, wenn nur ein Molekül bestrahlt werden würde. Statt dessen bestrahlt man immer eine große Zahl  $N$ , aber so lange diese genügend weit voneinander entfernt sind und sich unregelmäßig im Raum bewegen, wird die wahre Intensität durch eine Multiplikation mit der Molekülnzahl  $N$  erhalten. Um nun das Doppelintegral auszuwerten, kann man den folgenden Weg einschlagen. Man wähle zunächst im Molekül ein vorläufig unbewegliches Volumenelement  $dV_1$ . Um dieses als Mittelpunkt legt man 2 Kugeln mit den Radien  $r$  und  $r + dr$ . Ist dann  $d\Omega_2$  das Element des räumlichen Winkels, so kann zunächst über diesem integriert werden und man erhält als Resultat dieses ersten Schrittes

$$\frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr \int \varrho_2 d\Omega_2.$$

Nun kann man nacheinander das zentrale Volumenelement  $dV_1$ , unter Konstanthaltung des Abstandes  $r$ , alle Lagen im Molekül einnehmen lassen. Dann erhält man

$$\frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr \int \varrho_1 dV_1 \int \varrho_2 d\Omega_2 = D(r) \frac{\sin ksr}{ksr} 4\pi r^2 dr,$$

wobei  $D(r)$  eine „Dichtefunktion“ bedeutet, die nur noch von dem frei gewählten Abstände  $r$  abhängt. Schließlich folgt an Stelle von (2) für die mittlere Intensität  $J_s$ :

$$(2) \quad \frac{\bar{J}_s}{J_p} = \frac{a^3}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} \int_0^\infty D(r) \frac{\sin ksr}{ksr} 4\pi r^2 dr,$$

indem man zum Schlusse  $r$  alle möglichen Werte von 0 bis  $\infty$  gibt.

Die so eingeführte Dichtefunktion ist das, was man prinzipiell aus der Beobachtung der Intensitätsverteilung ableiten kann. Sie hat die Dimension  $\text{cm}^{-3}$ , wie ihrem hier gewählten Namen entspricht und wird zusammenfassend folgendermaßen erhalten:

Man legt eine Kugel vom Radius  $r$  irgendwie in das Molekül hinein und bestimmt auf dieser die mittlere Oberflächendichte der Elektronen. Dann bewegt man die Kugel durch das ganze Molekül und bestimmt dabei die Summe aller Oberflächendichten, welche ja mit der Lage des Kugelmittelpunktes variieren. Das einzelne Glied dieser Summe wird dabei mit einem Gewicht versehen, das gleich der jeweiligen Dichte im Kugelmittelpunkt zu setzen ist. Die so gewonnene Dichte ist, in ihrer Abhängigkeit von  $r$  betrachtet, die Dichtefunktion  $D(r)$ :

$$(3) \quad D(r) = \int \varrho_1 dV_1 \int \varrho_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi}.$$

#### b) Elektroneninterferenzen

Auch für genügend schnelle Elektronen ist die kohärent gestreute Amplitude proportional einem Integral

$$\int \varrho e^{ik(\sigma, r)} dV,$$

wenn wieder  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  gesetzt wird und  $\lambda$  die Wellenlänge des primären Elektronenstrahles bedeutet, die bekanntlich nach der Beziehung von de Broglie  $\lambda = \frac{h}{p}$  aus dem Elektronenimpuls  $p$  zu berechnen ist. Der einzige Unterschied ist nur, daß  $\varrho$  sich nicht nur auf die Elektronen allein, sondern auf alle Ladungen, auch die der Kerne, bezieht.

Die Größe  $\rho$  mißt also jetzt die mittlere Zahl der Elementarladungen in der Volumeneinheit, wobei aber diese Zahl positiv oder negativ zu nehmen ist, je nach dem Vorzeichen der Ladung. Eigentlich hätte man bei den Röntgenstrahlen genau so zu verfahren, aber da in jenem Falle die Amplitudenbeiträge außerdem noch umgekehrt proportional den Massen sind, konnten dort die Kerne unberücksichtigt bleiben.

Unter Einsetzung aller Faktoren wird die gestreute Intensität  $J_s$  im Abstände  $R$  vom Molekül

$$(4) \quad \frac{J_s}{J_p} = \left( \frac{\epsilon^2}{E} \right)^2 \frac{1}{R^2} \iint \rho_1 \rho_2 e^{i k (\alpha, \tau_1 - \tau_2)} dV_1 dV_2.$$

Das Integral ist genau so gebaut wie in (2). Es fehlt jetzt der Polarisationsfaktor, dafür ist aber der Faktor  $\frac{1}{s^4} = \left( \frac{1}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \right)^4$  hinzugekommen.

Schließlich kommt an Stelle des Elektronenradius  $a$  eine Länge  $\epsilon^2/E$ , die sich mit Hilfe der Energie  $E$  der primären Elektronen bestimmen läßt. Das in (3) vorkommende Doppelintegral kann nun wieder genau so interpretiert werden, wie das in Abschn. a dieses § 1 geschehen ist. Es folgt dann

$$(4') \quad \frac{\bar{J}_s}{J_p} = \left( \frac{\epsilon^2}{E} \right)^2 \frac{1}{R^2} \int_0^\infty D(r) \frac{\sin k s r}{k s r} 4 \pi r^2 dr,$$

wobei die Dichtefunktion  $D(r)$  durch die (3) entsprechende Gleichung

$$(4'') \quad D(r) = \int \rho_1 dV_1 \int \rho_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi}$$

definiert wird und nur zu beachten ist, daß  $\rho$  jetzt die Zahl der Elementarladungen in der Volumeneinheit mit Berücksichtigung des Vorzeichens und unter Beachtung überhaupt aller Ladungen bedeutet.

Die Intensitätsformel (2') bzw. (4') hat eine formale Ähnlichkeit mit einer Formel, auf welche F. Zernike und J. A. Prins<sup>1)</sup> hingewiesen haben, und die von H. Menke<sup>2)</sup> benutzt wurde, um die Atomanordnung in einatomigen Flüssigkeiten zu bestimmen. Es ist diese formale Ähnlichkeit, die von Pauling und Brockway ausgenutzt wird, um das Verfahren von Prins und Zernike zu übertragen. Die wirkliche Bedeutung der in den beiden Fällen vorkommenden Dichtefunktionen ist aber sehr verschieden.

1) F. Zernike u. J. A. Prins, Ztschr. f. Phys. 41. S. 184. 1927.

2) H. Menke, Phys. Ztschr. 33. S. 593. 1932.

Nimmt man an, daß es bei einem Streuversuch an  $N$ -Molekülen vor allem experimentell gelungen ist, den kohärenten Anteil der Streustrahlung von dem inkohärenten Untergrunde abzutrennen und setzt dann für Röntgenstrahlen

$$(5) \quad \frac{\bar{J}_s}{J_p} = N \frac{a^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2} B_r \left( \frac{s}{\lambda} \right),$$

für Elektronenstrahlen

$$(5') \quad \frac{\bar{J}_s}{J_p} = N \frac{\left( \frac{e^2}{E} \right)^2}{R^2} \frac{1}{s^4} B_e \left( \frac{s}{\lambda} \right),$$

so können die Winkelfunktionen  $B$  (die beobachteten Funktionen) als bekannt angesehen werden. Der Fouriersche Satz liefert dann die Dichtefunktion  $D$  in der bekannten Weise durch Auswertung des Integrals

$$(6) \quad r D(r) = 2 \int_0^\infty \frac{s}{\lambda} B \left( \frac{s}{\lambda} \right) \sin \left( 2 \pi r \frac{s}{\lambda} \right) d \left( \frac{s}{\lambda} \right).$$

Da wegen des Interferenzcharakters der Intensitätsverteilung die Winkelfunktionen  $B$ , als Funktion von  $s/\lambda$  betrachtet, von der benutzten Wellenlänge unabhängig sind, wird, wie es sein muß, das Resultat nicht von der beim Versuch zufällig gewählten Wellenlänge abhängen.

Bei der Auswertung ihrer Versuche haben nun Pauling und Brockway das durch (6) vorgeschriebene Verfahren keineswegs wirklich befolgt. Sie sehen zunächst ab von einer Trennung des kohärenten vom inkohärenten Anteil, dann bestimmen sie keine wirklichen Intensitätskurven, sondern schätzen visuell die Intensität und Lage der Interferenzringe, wobei bekanntlich durch einen physiologischen Effekt Maxima vorgetäuscht werden, wo sie nicht vorhanden sind. Die geschätzten Intensitäten werden dann bei irgendeinem angenommenen Wert von  $r$  multipliziert mit den zugehörigen Werten von  $\frac{s}{\lambda} \sin 2 \pi r \frac{s}{\lambda}$  und zueinander addiert. Dieses Verfahren ersetzt die Integration. Indem nun verschiedene Ausgangswerte  $r$  benutzt werden, kommt eine Kurve zustande, die als genügender Ersatz für die wirkliche Kurve  $r D(r)$  als Funktion von  $r$  angesehen wird. In der Tat zeigt diese Kurve Maxima für gewisse Abstandswerte  $r$ , und diese so ausgezeichneten Abstände werden als die im Molekül vorhandenen Kernabstände angesehen. Trotzdem das Verfahren so roh ist, werden sehr gute Resultate erreicht. Deshalb halten wir es für interessant, an einem Spezialfall genauer zu zeigen, wie die wirkliche, bei einwandfreier Diskussion der Ver-

suchresultate zu erhaltende Kurve für die Dichtefunktion auszusehen hat, und inwiefern die Lage ihrer Maxima mit den gesuchten Kernabständen übereinstimmt.

## § 2. Berechnung der Dichtefunktion für ein 2atomiges Molekül

### a) Röntgenstrahlen

Die zwei Kerne des betrachteten 2atomigen Moleküls mit zwei gleichen Atomen befinden sich im Abstände  $l$ , um jeden der Kerne wird eine Elektronenwolke angenommen mit der Dichteverteilung

$$(7) \quad \rho = \frac{z}{\pi^{3/2} a^3} e^{-\frac{u^2}{a^2}}.$$

Die Dichtefunktion ist so gewählt, daß sie für die Rechnung bequem ist, und doch durch die Wahl des Parameters  $a$  die Ausdehnung der Elektronenwolke genügend kennzeichnet. Der Abstand vom Kern ist  $u$  genannt, und der Zahlenfaktor ist so gewählt, daß die gesamte Elektronenwolke eines Atoms  $z$  ist. Der im vorigen Paragraph abgeleiteten Vorschrift entsprechend wird zunächst der Mittelwert der Elektronendichte auf einer Kugel vom Radius  $r$ , deren Mittelpunkt um die Strecke  $v$  von einem der Kerne entfernt ist, berechnet. Setzt man (vgl. Abb. 1)

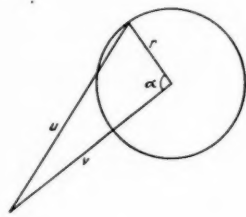


Abb. 1

$$u^2 = r^2 + v^2 - 2rv \cos \alpha,$$

so werden die zu einem Kern gehörigen Elektronen das Resultat liefern

$$\int \rho_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi} = \frac{z}{\pi^{3/2} a^3} \frac{1}{2} \cdot \int e^{-\frac{u^2 + v^2 - 2rv \cos \alpha}{a^2}} \sin \alpha d\alpha = \frac{z}{\pi^{3/2} a^3} e^{-\frac{r^2 + v^2}{a^2}} \frac{\sin \frac{2rv}{a^2}}{\frac{2rv}{a^2}}.$$

Wird dann der Abstand des Kugelmittelpunktes von einem Kern  $v_1$ , und von dem anderen Kern  $v_2$  genannt, so ergibt sich für das ganze Molekül

$$K = \int \rho_2 \frac{d\Omega_2}{4\pi} = \frac{z}{\pi^{3/2} a^3} e^{-\frac{r^2}{a^2}} \left[ e^{-\frac{v_1^2}{a^2}} \frac{\sin \frac{2rv_1}{a^2}}{\frac{2rv_1}{a^2}} + e^{-\frac{v_2^2}{a^2}} \frac{\sin \frac{2rv_2}{a^2}}{\frac{2rv_2}{a^2}} \right].$$

Es muß jetzt noch die Integration von  $K$  nach Multiplikation mit  $\varrho$  über das ganze Volumen mit dem Volumenelement  $dV$  vorgenommen werden. Danach ergibt sich dann nach der Vorschrift die Dichtefunktion  $D(r)$  zu

$$D(r) = \frac{z}{\pi^{1/2} a^3} \int \left( e^{-\frac{v_1^2}{a^2}} + e^{-\frac{v_2^2}{a^2}} \right) K dV.$$

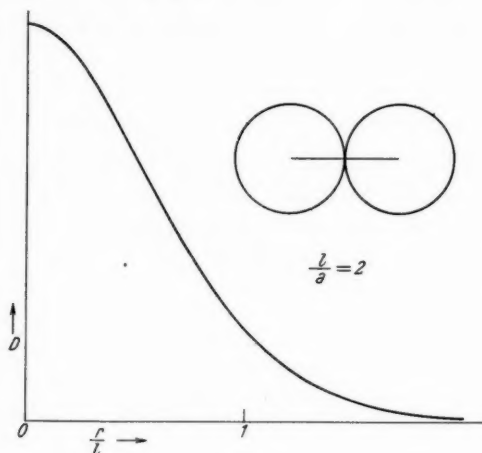


Abb. 2

Die Integrale können ohne weiteres ausgeführt werden, und es folgt schließlich

$$(8) \quad D(r) = \frac{2z^2}{(2\pi)^{1/2} a^3} e^{-\frac{r^2}{2a^2}} \left[ 1 + e^{-\frac{l^2}{2a^2}} \frac{\sin \frac{rl}{a^2}}{\frac{rl}{a^2}} \right].$$

Eine etwas bessere Übersicht gestattet vielleicht die folgende Schreibweise

$$(8') \quad D(r) = \frac{z^2}{(2\pi)^{1/2} a^3} \left[ 2e^{-\frac{r^2}{2a^2}} + \frac{e^{-\frac{(l-r)^2}{2a^2}}}{\frac{rl}{a^2}} - \frac{e^{-\frac{(l+r)^2}{2a^2}}}{\frac{rl}{a^2}} \right],$$

an der besser zu ersehen ist, daß jedenfalls bei großen Werten von  $l/a$  die Stelle  $r = l$ , welche dem Kernabstand entspricht, stärker hervortritt.

Um die Verhältnisse ganz zu übersehen, sind in den drei Abb. 2, 3 und 4 die Dichtefunktionen  $D$  nach Abtrennung eines



Faktors  $\frac{z^2}{(2\pi)^{3/2} a^3} \frac{l^2}{a^2}$  über  $r/l$  als Abszisse aufgetragen. Sie entsprechen bzw. den Annahmen  $\frac{l}{a} = 2$ ,  $\frac{l}{a} = 4$  und  $\frac{l}{a} = 8$ . Um die

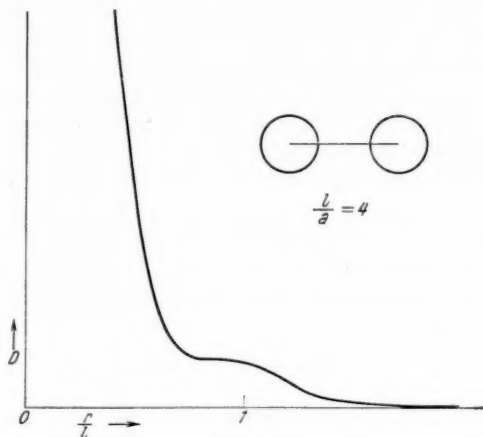


Abb. 3

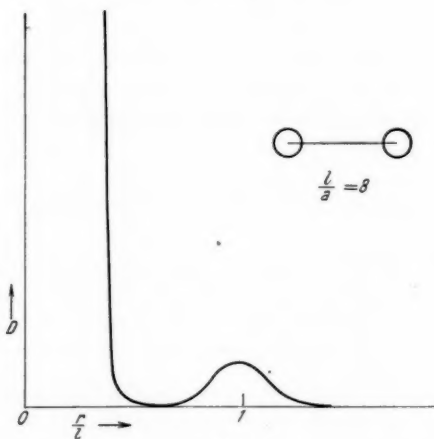


Abb. 4

Ausdehnung der Elektronenwolke zu veranschaulichen, sind jeweilig neben den Kurven Bilder des Moleküls gezeichnet, die Kugeln enthalten, auf denen die nach dem Ansatz zu einem einzigen Kern gehörige Elektronendichte auf den Bruchteil  $1/e$  abgefallen ist. Die

Annahme  $\frac{l}{a} = 8$  dürfte ungefähr dem Fall des Chlormoleküls entsprechen. Für die zwei ersten Fälle  $\frac{l}{a} = 2$  und  $\frac{l}{a} = 4$  enthält die  $D$ -Kurve überhaupt kein Maximum, erst im letzten Falle  $\frac{l}{a} = 8$  ist das Maximum da, aber es ist, wie man leicht errechnet, trotz der starken Konzentration der Elektronen um den Kern immer noch um 1,5% nach kleineren Werten von  $r/l$  verschoben. Man darf aus dieser Diskussion wohl schließen, daß die  $D$ -Methode für die exakte Bestimmung der Atomabstände im Molekül im Falle von Röntgeninterferenzen nicht recht geeignet ist.

#### b) Elektronenstrahlen

Im Einzelatom wird für die Dichte der negativen Elementarladungen eines Atoms jetzt unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Ansatz gemacht

$$\varrho = - \frac{z}{\pi^{1/2} a^3} e^{-\frac{u^2}{a^2}}$$

für die Dichte der positiven Elementarladungen im Kern wird ähnlich angesetzt

$$\varrho = + \frac{z}{\pi^{1/2} a_0^3} e^{-\frac{u^2}{a_0^2}}.$$

Nehmen wir wieder die Kugel mit dem Radius  $r$ , so daß ihr Mittelpunkt sich im Abstände  $v_1$  vom Kern I und  $v_2$  vom Kern II befindet, so erhält man sofort nach dem unter a) Gesagten für die mittlere Dichte auf dieser Kugel das Resultat

$$(9) \quad \int \varrho_2 \frac{d\Omega}{4\pi} = f_0(v_1) - f(v_1) + f_0(v_2) - f(v_2).$$

Dabei ist  $f(v)$  die Funktion

$$(9') \quad f(v) = \frac{z}{\pi^{1/2} a^3} e^{-\frac{r^2 + v^2}{a^2}} \operatorname{Ei} \frac{2rv}{a^2},$$

während  $f_0(v)$  daraus durch den Ersatz von  $a$  durch  $a_0$  hervorgeht. Ähnlich kann  $\varrho$  ausgedrückt werden in der Form

$$(10) \quad \varrho = g_0(v_1) - g(v_1) + g_0(v_2) - g(v_2),$$

wenn  $g(v)$  die Funktion

$$(10') \quad g(v) = \frac{z}{\pi^{1/2} a^3} e^{-\frac{v^2}{a^2}}$$

darstellt.

Es muß jetzt  $\rho$  nach (10) mit dem Werte des Integrals nach (9) multipliziert und über das unendliche Volumen integriert werden. Die Integrationen können alle angeführt werden, das Endresultat lautet:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} D(r) = \frac{z^2}{(2\pi)^{1/2}} & \left[ 2 \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{r^2}{2a_0^2}} \left( 1 + e^{-\frac{l^2}{2a_0^2}} \frac{\sin \frac{r l}{a_0^2}}{\frac{r l}{a_0^2}} \right) \right. \\ & + 2 \frac{1}{a^3} e^{-\frac{r^2}{2a^2}} \left( 1 + e^{-\frac{l^2}{2a^2}} \frac{\sin \frac{r l}{a^2}}{\frac{r l}{a^2}} \right) \\ & \left. - 4 \left( \frac{2}{a^2 + a_0^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{r^2}{a^2 + a_0^2}} \left( 1 + e^{-\frac{l^2}{a^2 + a_0^2}} \frac{\sin \frac{2 r l}{a^2 + a_0^2}}{\frac{2 r l}{a^2 + a_0^2}} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

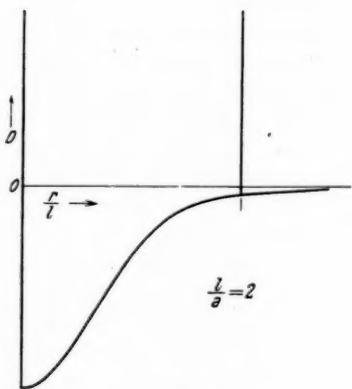


Abb. 5

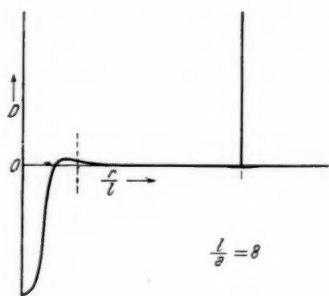


Abb. 6

Wir betrachten zunächst den Grenzfall unendlich kleiner Kerne. Dann ist  $a_0 = 0$  zu setzen, und das erste Glied in (11) ist überall Null außer für  $r = 0$  und für  $r = l$ , wo sich in der Grenze unendlich hohe und unendlich schmale Spitzen ausbilden. Um die Intensität zu bekommen, ist nach (4)  $D(r)$  mit  $\frac{\sin k s r}{k s r} 4 \pi r^2 dr$  zu multiplizieren und über  $r$  zu summieren. Führt man das aus, so ergibt das erste Glied den Wert

$$\int D(r) \frac{\sin k s r}{k s r} 4 \pi r^2 dr = 2 z^2 \left[ 1 + \frac{\sin k s l}{k s l} \right],$$

wie es sein muß, denn es entspricht der Wechselwirkung der zwei Kerne.

Das zweite positive Glied entspricht der Wechselwirkung der Elektronen und das dritte negative Glied der Wechselwirkung von Elektronen und Kernen. Ihr Verlauf hängt wieder von der Wahl des Verhältnisses  $l/a$  ab. Für die zwei Fälle  $\frac{l}{a} = 2$  und  $\frac{l}{a} = 8$  sind die Kurven für die Dichtefunktion  $D$  in den Abb. 5 und 6 gezeichnet worden. Es sind glatte Kurven, im Falle  $\frac{l}{a} = 8$  mit schwach ausgeprägten Nebenmaxima und vielfach negativen Ordinaten, auf denen im Gegensatz zu dem Verlauf bei Röntgenstrahlung jetzt die unendlich hohen und schmalen Spitzen bei  $r = 0$  und  $r = l$  aufsitzen. Daß bei Elektronenstrahlung auch negative Werte von  $D(r)$  vorkommen müssen, folgt schon aus der Tatsache, daß

$$\int D(r) 4\pi r^2 dr = 0$$

ist. Dieses ersieht man durch Vergleich von (4') und (4), denn danach ist das Integral gleich dem Werte des Integrals in (4) für den Grenzfall  $k = 0$ . Dieser aber ist wieder gleich dem Quadrate der totalen Zahl der im Molekül enthaltenen Elementarladungen mit Vorzeichen, und das ist beim ungeladenen Molekül Null.

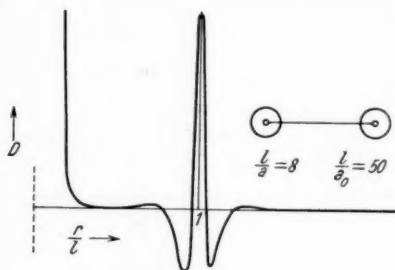


Abb. 7

In Wirklichkeit darf man nicht mit verschwindendem  $a_0$  rechnen, denn die Kerne zeigen mindestens die ihrer Nullpunktenergie entsprechende Ungenauigkeit ihrer Lage. Dieser Effekt kann

durch Annahme eines endlichen Wertes von  $a_0$  berücksichtigt werden. In Abb. 7 ist deshalb noch eine Kurve für  $D(r)$  gezeichnet unter der Annahme  $\frac{l}{a} = 8$  und  $\frac{l}{a_0} = 50$ , was ungefähr den wirklichen Verhältnissen beim Molekül  $\text{Cl}_2$  entsprechen dürfte. Die Abbildung zeigt zwei schwache Maxima ungefähr bei  $\frac{r}{l} = 0,8$  und  $\frac{r}{l} = 1,2$ , dann zwei Minima näher an  $\frac{r}{l} = 1$  ungefähr bei  $\frac{r}{l} = 0,94$  und  $\frac{r}{l} = 1,06$  und schließlich das scharfe Maximum bei  $\frac{r}{l} = 1$ . Es sind also überzählige Maxima vorhanden. Es ist aber klar, daß bei der Elektronenstreuung die Verhältnisse wegen der Mitwirkung der Kerne für die Methode der Dichtefunktion sehr viel günstiger

liegen als bei Röntgenstrahlen. Die bisher an den Experimenten mit Elektronenstrahlen abgeleiteten *D*-Kurven sind indessen noch sehr weit entfernt von der Präzision, die man von einwandfreien Kurven nach den vorstehenden Überlegungen erwarten muß. So lange indessen die experimentell erschlossenen Maxima der *D*-Kurve noch viel weniger ausgeprägt sind als sie sein sollten, scheint es nicht sicher, daß aus ihrer Lage abgeleitete Atomabstände so zweifelsfrei feststehen als manchmal angenommen wird. Es ist insbesondere nicht sicher, daß ein Maximum, welches durch ungenaue Beobachtung oder Diskussion fälschlich als sehr breit auftritt, genau an der Stelle liegen wird, wo das wirkliche spitze Maximum zu finden sein würde.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut.

(Eingegangen 2. August 1938)

**Das Eigenwertproblem des verdünnten idealen Gases****Von W. Lenz**

Eine frühere vereinfachte dreidimensionale Behandlung des Eigenwertproblems (§ 1) wird durch eine neue Methode ergänzt (§ 2), die auf das eigentliche vieldimensionale Problem verallgemeinert werden kann (§ 3) und in einer Modifikation des Huygensschen Prinzips besteht. Dadurch läßt sich das Eigenwertproblem auch bei Berücksichtigung der energieaustauschenden Zusammenstöße behandeln. Für sehr tiefe Temperaturen — wesentlich unter  $1^\circ$  — werden die früheren Eigenwerte bestätigt. Vgl. auch § 5 (Ergebnis).

**§ 1. Überblick**

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde das Eigenwertproblem des idealen Gases in stark vereinfachter Form gelöst: es wurde angenommen, daß alle Moleküle — starre Kugeln vom Durchmesser  $a$  — fest seien und nur eines sich bewegt. Falls  $a = 0$  hat man für das bewegliche Molekül sinusförmige stehende Eigenschwingungen im praktisch leeren Gaskasten; für Werte von  $a$ , die noch klein sind gegen die Wellenlänge dieser Eigenschwingungen, kann die Eigenfunktion  $u$  in der Umgebung irgendeiner der festen Molekulkugeln näherungsweise (wie a. a. O.) gesetzt werden:

$$(1) \quad u = u_0 \left( 1 - \frac{a}{r} \right),$$

wenn  $u_0$  die ungestörte Eigenfunktion am Mittelpunkt dieses festen Moleküls und  $r$  die Entfernung der Mittelpunkte des beweglichen und des festen Moleküls bedeutet; denn die Wellenlänge spielt im betrachteten Fall voraussetzungsgemäß keine Rolle, also ist, wie in (1) die Gleichung  $\Delta u = 0$  zu lösen und zwar so, daß  $u = 0$  für Zusammenstoß, also für  $r = a$ . In größerer Entfernung vom hervorgehobenen festen und auch von anderen Molekülen wird ungestörter Verlauf, also  $u = u_0(r)$  angenommen. Es wurde gezeigt, daß diese Kenntnis der Wellenfunktion bei verdünnten Gasen schon ausreichend ist zur Berechnung der Eigenwerte der Energie, die unten in (5) wiedergewonnen sind und, wie a. a. O. gezeigt, am langsamen Ende eine sehr bedeutende Änderung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung bedingen.

1) W. Lenz, Ztschr. f. Phys. 56. S. 788. 1929.

Um dieses grundsätzlich wichtige Ergebnis gegen mögliche Einwendungen zu sichern, ist es der Zweck der folgenden Betrachtungen, zu zeigen, daß, und unter welchen Umständen die früheren Eigenwerte aufrecht erhalten werden können, wenn die Moleküle *alle* als beweglich behandelt werden, d. h. wenn man von der früheren dreidimensionalen zur *violdimensionalen* Behandlungsweise des Eigenwertproblems übergeht.

Da die früher benutzten Methoden hierfür nicht geeignet, weil nicht verallgemeinerungsfähig scheinen, wurde ein neues Verfahren entwickelt, das in einer Modifikation des Huygensschen Prinzips besteht. Schon gelegentlich des Ausbaus der speziellen Relativitätstheorie ist dieses Prinzip neben anderen vielfältigen Beziehungen von A. Sommerfeld ins Vierdimensionale übertragen und die Eleganz dieser Methodik einprägsam dargetan worden. Insofern stellt die hier mitzuteilende Ausdehnung auf den violdimensionalen Raum nur einen kleinen Schritt weiter dar. Trotzdem dürften die modifizierte Handhabung des Prinzips, die Art der Durchführung der Verallgemeinerung und die Anwendung auf das Gasproblem erneutem Interesse begegnen. Es scheint übrigens, daß die gewonnene Methode für mancherlei andere violdimensionale Probleme der Quantentheorie von Nutzen sein wird.

## § 2. Erläuterung der Methode am dreidimensionalen Beispiel

Bei der Ausbildung der Eigenschwingung des einen beweglichen im Zwischenraum der festen Moleküle handelt es sich um die gleiche Erscheinung, die wir bei der Dispersion des Lichtes kennen: die Mikro-streuwellen setzen sich zu einer ausglättbaren Welle, der *Makrowelle*, zusammen, die einer anderen Wellengleichung genügt, als die Mikro-wellen. Während man in der üblichen Form des Huygensschen Prinzips bei Kenntnis der Grenzbedingungen die Gesamtheit (Superposition) der *Mikrowellen*, also die wirkliche Eigenfunktion  $u$ , an irgendeinem Punkt errechnen würde, geht das hier zu benutzende Verfahren darauf aus, die Bedingung aufzusuchen, unter der das modifizierte Huygenssche Prinzip die *Makrowelle*  $u_0$  liefert; diese Bedingung erweist sich als die Beziehung zwischen den Eigenwerten von leerem und gasgefülltem Kasten.

Die Eigenfunktion  $u(\mathbf{r})$  genügt der Schrödingergleichung:

$$(2) \quad \Delta u + k^2 u = 0; (k\hbar)^2 = 2mE,$$

wo  $E$  die Energie des Moleküls,  $m$  seine Masse bedeutet.

Um die *Makrowelle* an einem hervorgehobenen Punkt  $P$  berechnen zu können, führen wir als Hilfsfunktion des Huygens-

schen Prinzips eine Funktion  $v$  ein, die nicht der Gl. (2), sondern, im Anschluß an die a. a. O. gewählte Bezeichnungsweise, unter Einführung einer noch zu bestimmenden Wellenzahl  $k_s$ , der Gleichung

$$(3) \quad \Delta v + k_s^2 v = 0$$

genügt, und zwar insbesondere:

$$(3a) \quad v = \frac{e^{ik_s r}}{r}, \quad r^2 = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_P)^2.$$

Dann ergibt sich aus (2) und (3) zunächst

$$(k_s^2 - k^2) uv = v \Delta u - u \Delta v;$$

und nach Integration über das Gebiet außerhalb des Punktes  $P$ , wenn  $d\tau$  das Volumenelement,  $do$  das Element der durch die festen Moleküle und die Kastenwände gebildeten Oberfläche und  $dn$  das Linienelement ihrer nach außen genommenen Normalen bedeuten, erhält man wegen  $u = 0$  an dieser Oberfläche:

$$(4) \quad (k_s^2 - k^2) \int u v d\tau = 4\pi u_P + \oint \frac{\partial u}{\partial n} do.$$

Das Wesentliche unserer Methode besteht darin, daß der Teil des Oberflächenintegrals näherungsweise ausgeführt wird, der sich auf die Moleküloberflächen bezieht. Wir nehmen dabei (wie a. a. O.) an, daß sowohl  $ka \ll 1$  als  $k_s a \ll 1$ . Dann gilt (1) an der Oberfläche irgendeines festen Moleküls, z. B. desjenigen, dessen Mittelpunkt sich an der Stelle  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$  befindet, so daß für dessen Anteil am Oberflächenintegral entsteht:

$$(4a) \quad -4\pi a \cdot u_0(\mathbf{r}_i) \cdot v(\mathbf{r}_i); \quad r_i^2 = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_P)^2,$$

vorausgesetzt, daß  $r_i \gg a$ , da sonst die Veränderlichkeit von  $r_i$  im Nenner von  $v$  bei der Integration über die Kugeloberfläche berücksichtigt werden müßte. Unter dieser Bedingung kann die Summation über  $i$  näherungsweise als Integral geschrieben werden. Dies gilt zunächst allerdings nur, wenn auf einen Wellenlängenkubus viele Moleküle entfallen, so daß also  $u_0$  sich von einem zum Nachbarmolekül nur langsam ändert. Wegen der unregelmäßigen Verteilung der Moleküle im Kastenraum kann indessen angenommen werden, daß das Integral auch dann noch einen brauchbaren Näherungswert der Summe liefert, wenn nur wenige Moleküle auf den Wellenlängenkubus entfallen. Sei  $n$  die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, so hat man:

$$(4b) \quad -4\pi a \sum_{(i)} u_0(\mathbf{r}_i) v(\mathbf{r}_i) \longrightarrow -4\pi a \cdot n \int u_0 v d\tau,$$



worin endlich noch ohne großen Fehler  $u$  statt  $u_0$  gesetzt werden kann, da die Gebiete, in denen  $u$  und  $u_0$  wesentlich voneinander abweichen nach (1) von der Ordnung  $a^3$  sind, also bei hinreichend verdünnten Gasen sehr klein sind gegen das mittlere Volumen  $d^3$ , das jedem Molekül zur Verfügung steht.

Setzt man den Näherungswert (4b) rechts in (4) ein; so erhält man jetzt keinen strengen, sondern einen näherungsweisen Ausdruck  $\tilde{u}_P$  für  $u_P$ , der an allen Stellen gilt, die  $\gg a$  von irgendeinem Molekül entfernt sind. Wählt man insbesondere  $k_s$  so, daß alle Volumintegrale verschwinden, also so daß:

$$(5) \quad k^2 = k_s^2 + k_0^2; \quad k_0^2 = 4\pi n a,$$

dann wird  $\tilde{u}_P$  praktisch identisch mit der Makrowelle  $u_P^0$ , denn erstens berechnet sich  $\tilde{u}_P$  jetzt unter der Form des Huygensschen Prinzips allein aus Integralen über die Kastenwände:

$$(6) \quad 4\pi \tilde{u}_P = - \int_{\text{Kastenwände}} \frac{\partial u}{\partial n} \cdot \frac{e^{ik_s r}}{r} d\sigma,$$

und zweitens kann an dem weitaus überwiegenden Teil dieser Wände  $u$  mit  $u_0$  identifiziert werden, da es ja bei stark verdünnten Gasen ein seltenes Ereignis ist, daß ein Molekül sich bis auf die Entfernung  $a$  der Wand nähert und dann nach (1) eine wesentliche Abweichung zwischen  $u$  und  $u_0$  vorläge.

Man bemerkt übrigens, daß die Makrowelle  $\tilde{u}_P$  nach (6) der Differentialgleichung (3) und nicht (2) genügt.

Die in (5) wieder zurückgewonnenen früheren Eigenwerte stellen also die Bedingung dafür dar, daß der Ausdruck des Huygensschen Prinzips für  $u_P$  die Makrowelle liefert.

### § 3. Das Huygenssche Prinzip im vieldimensionalen Raum

Im vieldimensionalen Raum ist die Gesamtheit der Orte  $\mathbf{r}_i$  der Mittelpunkte aller  $N$  Moleküle durch einen Punkt bzw. Vektor  $\mathfrak{R}$  bestimmt. Entsprechend möge ein hervorgehobener Punkt  $P$  dieses Raums mit den beliebig gewählten dreidimensionalen Orten  $\mathbf{r}_i^P$  durch  $\mathfrak{R}_P$  gekennzeichnet werden. Also in symbolischer Schreibweise:

$$(7) \quad \mathfrak{R} \rightarrow \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}; \quad \mathfrak{R}_P \rightarrow \{\mathbf{r}_1^P, \mathbf{r}_2^P, \dots, \mathbf{r}_N^P\}.$$

Der Abstand dieser beiden Punkte ist dann:

$$(7a) \quad R = |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_P|; \quad R^2 = \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^P)^2.$$

Die Wellenfunktion  $u$  hängt jetzt von den Orten aller  $N$  Moleküle ab, sie verschwindet, wenn irgendein Molekül an die Kastenwand stößt, oder wenn irgend zwei Moleküle zusammenstoßen, d. h. wenn  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = a$ ;  $i, j$  beliebig; und an die Stelle von (2) tritt:

$$(8) \quad \sum_{i=1}^N \Delta_i u + K^2 u = 0; \quad (K\hbar)^2 = 2mE,$$

wo  $E$  die Gesamtenergie aller Moleküle bedeutet und  $m$  die Masse eines einzelnen.

Um nach dem Huygensschen Prinzip  $u$  an irgendeiner Stelle  $P$  berechnen zu können, muß die Hilfsfunktion  $v$  an dieser Stelle singular sein. Dies kann wieder dadurch erzielt werden, daß  $v$  allein von  $R$  abhängig gedacht wird und der zu (3) analogen Gleichung:

$$(9) \quad \sum_{i=1}^N \Delta_i v + K_s^2 v = 0$$

genügt, in der  $K_s$  noch später zu bestimmen ist. Vermöge (7a) geht (9) über in:

$$(9a) \quad \frac{d^2 v}{dR^2} + \frac{3N-1}{R} \cdot \frac{dv}{dR} + K_s^2 v = 0$$

mit der Lösung:

$$(10) \quad v = A \cdot R^{-p} \cdot Z_p(K_s R); \quad p = \frac{3N}{2} - 1,$$

in der  $Z_p$  die allgemeinste Zylinderfunktion  $p$ ter Ordnung und  $A$  eine Konstante bedeutet. Ebenso wie früher nur die auslaufende Welle (3a) verwendet wurde (Vorzeichen  $+$  im Exponenten) kann man sich hier auf die erste Hankelsche Funktion für  $Z_p$  beschränken. Setzt man:

$$(10a) \quad Z_p = H_p^{(1)}, \quad A = \frac{\pi}{i} \left( \frac{K_s}{2} \right)^p \cdot \frac{1}{\Gamma(p)},$$

so geht nach den bekannten Formeln für die Zylinderfunktionen kleinen Arguments (10) für  $K_s R \ll p$  über in:

$$(10b) \quad v = \frac{1}{R^{2p}} = \frac{1}{R^{3N-2}}; \quad K_s R \ll p \quad \text{oder} \quad R \rightarrow 0.$$

Für  $K_s R \gg p$  hat man oszillierendes Verhalten analog zu (3), nämlich:

$$(10c) \quad v = \text{const} \cdot \frac{e^{i K_s R}}{R^{\frac{3N-1}{2}}}, \quad K_s R \gg p.$$

Aus (8) und (9) bildet man wieder:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} (K_s^2 - K^2) u v &= \sum_1^N (i) (v \Delta_i u - u \Delta_i v) \\ &= \sum_1^N (i) \operatorname{div}_i \{v \operatorname{grad}_i u - u \operatorname{grad}_i v\}, \end{aligned} \right.$$

worin der Index  $i$  andeutet, daß sich die betreffende Operation nur auf die Abhängigkeit der Funktionen  $u$  und  $v$  von  $\mathbf{r}_i$  bezieht, während die übrigen Orte die Rolle eines Parameters spielen. Nunmehr ist (11) wieder über den gesamten singularitätenfreien Raum zu integrieren, d. h. es ist wieder der Punkt  $P$  durch eine, jetzt  $3N$ -dimensionale Kugel auszuschließen. Sei  $d\tau_j$  das dreidimensionale

Volumenelement  $dx_j dy_j dz_j$ , so ist also über  $d\tau = \prod_1^N d\tau_j$  zu inte-

grieren. Rechts kann jeweils im  $i$ -Raum der Gauss'sche Satz angewandt werden, wobei dann  $d\sigma_i$  das (zweidimensionale) Element derjenigen Oberfläche ist, die sich ergibt, wenn alle Orte bis auf den des  $i$ ten Moleküls festgehalten werden und dieses an den nunmehrigen Grenzen des Bereichs entlang wandert; es bleibt dann jeweils noch ein  $3N-3$ -dimensionales Integral über das Element  $d\tau/d\tau_i$ . Insgesamt erhält man so:

$$(11a) \quad \left\{ \begin{aligned} (K_s^2 - K^2) \int u v d\tau \\ = \sum_1^N (i) \oint (v \operatorname{grad}_i u - u \operatorname{grad}_i v, d\sigma_i) \cdot \frac{d\tau}{d\tau_i}. \end{aligned} \right.$$

Es soll nun zunächst das Oberflächenintegral über die Kugel um  $P$  betrachtet werden. Da  $R \rightarrow 0$ , so müssen nach (7a) alle  $(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j^P)^2$  nach 0 gehen; es ist deshalb zweckmäßig, nicht die einzelnen Teilintegrale über  $d\sigma_K \frac{d\tau}{d\tau_i}$ , sondern gleich das Gesamtintegral über die Kugel zu betrachten. Da  $v$  nach (10b) nahe  $R \rightarrow 0$  wie  $R^{-3N+2}$  unendlich wird, aber die Kugeloberfläche mit  $R^{3N-1}$  verschwindet, so verschwindet, in Analogie zum dreidimensionalen Fall, insgesamt der erste Summenteil der rechten Seite von (11a). Im zweiten Summenteil kann  $u$  als Konstante herausgezogen werden, da auf der infinitesimalen Kugeloberfläche  $u \rightarrow u_P = u(\mathcal{R}_P)$ , so daß:

$$(11b) \quad \oint_{\text{Kugel um } P} = -u_P \cdot \sum_1^N (i) \oint (\operatorname{grad}_i v, d\sigma_i) \frac{d\tau}{d\tau_i}.$$

Das zur Berechnung dieser Summe einzuschlagende Verfahren wird am deutlichsten, wenn wir zunächst nicht von  $v$ , sondern von einer willkürlichen, außerhalb  $P$  regulären Funktion  $w(R)$  ausgehen.

Der vieldimensionale Gaußsche Satz liefert:

$$(11c) \quad \int \sum A_i w d\tau = \sum_{i=1}^N \oint_{\substack{\text{Kugel um } P \\ \text{und } \infty \text{ ferne Oberfläche}}} (\text{grad}_i w d\sigma_i) \frac{d\tau}{d\tau_i}.$$

Einerseits ergibt wieder die Durchrechnung nach (9a):

$$(12a) \quad \sum A_i w = w'' + \frac{3N-1}{R} w' = \frac{1}{R^{3N-1}} \frac{d}{dR} \left( R^{3N-1} \frac{dw}{dR} \right).$$

Ist andererseits  $O_{3N}$  die Oberfläche der  $3N$ -dimensionalen Kugel vom Radius  $R$ , also:

$$(12b) \quad O_{3N} = C_{3N} \cdot R^{3N-1}, \quad C_{3N} = \frac{3N \cdot \pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{3N}{2}\right)},$$

so kann das Volumenelement geschrieben werden  $d\tau = O_{3N} dR$ . Die linke Seite von (11c) geht daher bei Ersetzung der unendlich fernen Oberfläche durch die unendlich ferne Kugel über in:

$$(12c) \quad \int \sum A_i w d\tau = C_{3N} \cdot R^{3N-1} \cdot \frac{dw}{dR} \Big|_0^\infty.$$

Würde man hierin (10b) für die willkürliche Funktion  $w$  einsetzen, so entstünde der Wert 0. Setzt man dagegen:

$$(12d) \quad w = \frac{e^{-\alpha R}}{R^{\frac{3N}{2}-2}}, \quad \alpha > 0,$$

so fällt ersichtlich in (11c) und (12c) auf der rechten Seite das Oberflächenintegral über die unendlich ferne Kugel fort, und es bleibt:

$$\sum_{i=1}^N \oint_{\text{Kugel um } P} (\text{grad}_i w d\sigma_i) \frac{d\tau}{d\tau_i} = (3N-2) C_{3N}.$$

Da aber nun für  $R \rightarrow 0$  (12d) und (10b) also  $w$  und  $v$  identisch werden, so folgt nach (11b), daß der auf die Kugel um  $P$  bezügliche Anteil der rechten Seite von (11a) den Wert hat:

$$(13) \quad -(3N-2) C_{3N} \cdot u(r_1^P, \dots, r_N^P),$$

wo  $C_{3N}$  die Bedeutung (12b) hat und  $u_P$  der Deutlichkeit halber ausführlich angegeben ist.

Würde man  $K^2 \equiv K^2$  wählen, so wäre damit  $u_P$  nach (11a) durch Oberflächenintegrale ausgedrückt, d. h. das Huygenssche Prinzip ins Vieldimensionale übertragen; es ist das Charakteristikum unserer Methode, daß eine andere Wahl von  $K^2$  zu treffen ist.

## § 4. Anwendung auf das verdünnte Gas

Nunmehr ist der Inhalt von § 2 ins Violdimensionale zu übertragen.

Wir nehmen wieder an, daß das Gas hinreichend verdünnt ist und daß wieder eine ausgeglättete Funktion  $u_0$  durch die Streuwirkung der einzelnen Moleküle entsteht, von der sich die wirkliche Funktion  $u$  nur in denjenigen Gebieten des violdimensionalen Raums unterscheidet, in denen zwei Moleküle einen Abstand von der Größenordnung  $a$  besitzen. Es soll dann später präzisiert werden, wann diese Bedingung erfüllt ist. Es handele sich um die Moleküle  $i$  und  $j$ ; die Störfunktion  $u_{ij}$ , die von der Gesamtfunktion abgespalten zu denken ist, wird unter den genannten Umständen allein von den Koordinaten  $r_i$  und  $r_j$  abhängen und wird einer Gleichung genügen müssen:

$$(14) \quad (\Delta_i + \Delta_j) u_{ij} + k_{ij}^2 u_{ij} = 0,$$

da die Energie bei dem Stoßprozeß erhalten bleibt. Über den Wert von  $k_{ij}$  darf bei hinreichend tiefen Temperaturen wegen der dann bei verdünnten Gasen vorliegenden langsamen Veränderlichkeit von  $u_0$  vorausgesetzt werden, daß  $k_{ij} a \ll 1$ . Aus dem gleichen Grund kommt man, wie in (1) mit der Annahme aus, daß  $u_{ij}$  allein von  $r_{ij}$  abhängt. Dann geht (14) über in:

$$2 \left( u_{ij}'' + \frac{2}{r_{ij}} u_{ij}' \right) + k_{ij}^2 u_{ij} = 0,$$

woraus wieder:

$$u_{ij} = C \cdot \frac{e^{i k_{ij} \cdot \frac{r_{ij}}{\sqrt{2}}}}{r_{ij}} + \text{const.}$$

Da  $u$  für  $r_{ij} = a$  verschwinden soll, hat man wegen  $k_{ij} \cdot a \ll 1$  für  $r_{ij} \sim a$  wieder, wie in (1):

$$(15) \quad u = u_0 \cdot \left( 1 - \frac{a}{r_{ij}} \right),$$

worin  $u_0$  nur hinsichtlich  $r_i$  und  $r_j$  ausgeglättet zu denken, sonst aber beliebig ist. Nunmehr können die Oberflächenintegrale in (11a) berechnet werden, soweit sie über die Kugeloberflächen zu erstrecken sind. Wie angegeben, sind alle Moleküle bis auf das  $i$ te festzuhalten, und dessen Mittelpunkt ist, wie in § 2, über alle um diese Moleküle geschlagenen Oberflächen zu führen. Da hier  $u = 0$ , so bleibt in (11a) nur der erste Term übrig, zu dessen Berechnung wir zunächst den geometrischen Ort  $r_i$  der mit  $a$  um  $r_j$  geschlagenen Kugel einführen. Es sei  $n_j^0$  die (radial) nach außen genommene Normale dieser Kugel, dann gilt:

$$(16) \quad r_i = r_j + a \cdot n_j^0,$$

und es ist an dieser Oberfläche nach (15), da die hinsichtlich  $r_i$  und  $r_j$  langsam veränderliche Funktion  $u_0$  auf der ganzen Kugel als konstant betrachtet werden kann:

$$(17) \quad \begin{cases} \text{grad}_i u = -u_0(r_1, \dots, r_i = r_j, \dots, r_N) \text{grad}_i \frac{a}{r_{ij}} \\ = -u_0(r_1, \dots, r_i = r_j, \dots, r_N) \frac{n_j^0}{a}. \end{cases}$$

Bedeutet  $\omega_j$  den vom Mittelpunkt  $r_j$  aus gemessenen räumlichen Winkel, so ist das in (11a) auftretende Flächenelement

$$d\omega_j = -n_j^0 \cdot a^2 d\omega_j.$$

Für den von den Kugeloberflächen herrührenden Anteil des  $i$ ten Summengliedes von (11a) erhält man daher:

$$(18) \quad -a \sum_{j \neq i} j \int u_0(r_1, \dots, r_i = r_j, \dots, r_N) \cdot v(R) \cdot d\omega_j \cdot \frac{dr_i}{dr_i}.$$

Zur Ausführung des Integrals über  $d\omega_j$  muß die Veränderlichkeit von  $v$  auf der Kugel um  $r_j$  beurteilt werden.

Aus (7a) und (16) folgt:

$$(19) \quad \begin{cases} R^2 = R_0^2 + 2(r_j - r_i^P, n_j^0) a, \\ R_0^2 = (r_1 - r_1^P)^2 + \dots + (r_j - r_i^P)^2 + \dots + (r_N - r_N^P)^2. \end{cases}$$

Wegen der hohen Dimensionszahl des Raumes ist dasjenige Gebiet des Gesamtraums äußerst klein, in dem der Abstand eines Moleküls, z. B. des  $i$ ten, von dem hervorgehobenen Punkt, also  $|r_i - r_i^P|$ , für eine große Zahl von Molekülen klein ist gegen die Lineardimension  $l$  des Kastens, in dem sich das Gas befindet. Mit anderen Worten: es ist ein äußerst seltener Fall, daß der darstellende Punkt  $\mathfrak{R}$  des Gases sich in der Nähe des hervorgehobenen Punktes  $\mathfrak{R}_P$  befindet. In dem weit überwiegenden Teil des Raums hat man für  $|r - r^P|$  im Mittel die Größenordnung  $l$  zu setzen und erhält daher nach (7a) die Abschätzung  $R^2 \sim N \cdot l^2$ ; es würde bei einem Mol Gas aber übrigens für unsere späteren Abschätzungen nichts ausgemacht haben, wenn sich der durchschnittliche Wert von  $R^2$  1000000 mal kleiner ergeben hätte. Da  $R$  und  $R_0$  sich nur unwesentlich unterscheiden, folgt aus (19):

$$(20) \quad R \sim R_0 \left( 1 + \frac{(r_j - r_i^P, n_j^0) a}{R_0} \right) \sim R_0 + \frac{(r_j - r_i^P, n_j^0) a}{l \cdot \sqrt{N}}.$$

Der Faktor von  $R_0$  in (20) ist so klein, daß selbst die  $N$ te Potenz davon noch unwesentlich von 1 abweicht, wenn  $(r_j - r_i^P, n_j^0)$  der

größtmögliche Wert  $l$  gegeben wird; denn die Klammer hat dann nach obiger Abschätzung von  $R_0$  näherungsweise den Wert  $1 + \sim \frac{a}{N \cdot l}$ , also ergibt die  $N$ te Potenz erst  $1 + \sim \frac{a}{l}$ ; aber es ist stets  $a \ll l$ .

Es ist indessen noch zu untersuchen, ob nicht der Exponent in (10c) eine Veränderlichkeit von  $v$  liefern könnte. Die dazu erforderliche Abschätzung von  $K$ , kann so erfolgen: Wie sich zeigen wird, ist  $K_s < K$ ; es genügt also  $K$  abzuschätzen. Es sei  $\bar{k}^2$  der durch die mittlere kinetische Energie bestimmte quadratische Mittelwert der den einzelnen Molekülen zukommenden Wellenzahlen; die Wurzel daraus sei  $\bar{k} = \sqrt{\bar{k}^2}$ . Dann ist, wiederum wegen der hohen Dimensionszahl, abgesehen von Gebieten verschwindender Größe zu setzen  $K^2 \sim N \cdot \bar{k}^2$ , also  $K \sim \bar{k} \cdot \sqrt{N}$  und daher nach (20), wenn wieder für  $(r_j - r_i^P, n_j^0)$  der größtmögliche Wert  $l$  gesetzt wird:

$$(20a) \quad KR \rightarrow KR_0 + \sim \bar{k} \cdot a.$$

Damit im Exponenten von (10c) keine Veränderlichkeit von  $v$  beachtet zu werden braucht, ist also zu verlangen  $\bar{k}a \ll \pi$ . In dieser Forderung unterscheidet sich die gegenwärtige Betrachtung von der früheren, dreidimensional vereinfachten; dort war für die *einzelne* Eigenschwingung nur zu verlangen  $ka \ll \pi$ . Dies bedingt eine stärkere Einschränkung des Geltungsbereichs. Immerhin erscheint die Forderung, daß die mittlere Wellenlänge  $\bar{\lambda} = \frac{2\pi}{\bar{k}}$  groß sein soll gegen den Moleküldurchmesser  $a$  in diesem Zusammenhang als durchaus plausibel. Dabei ist zu beachten, daß diese Forderung durch die hier benutzte Methode bedingt ist und nicht umgekehrt geschlossen werden kann, daß unser Endergebnis im anderen Fall nicht aufrecht erhalten werden könnte. Für ein Fermigas am absoluten Nullpunkt ist  $\bar{\lambda}$  von der Größenordnung des mittleren Abstands  $d$  der Moleküle, so daß also, weil bei verdünnten Gasen  $a \ll d$ , für hinreichend tiefe Temperaturen unsere Forderung erfüllbar ist. Bei  $1^\circ$  abs. wäre indessen für Helium die Bedingung noch nicht hinreichend erfüllt, da dann  $\bar{\lambda}$  noch wenig über  $10^{-7}$  cm mißt.

In (18) entsteht nunmehr von der Integration über  $d\omega_j$  der Faktor  $4\pi$ , und man erhält für den auf die Moleküloberflächen bezüglichen Anteil der rechten Seite von (11a)

$$(21) \quad -4\pi a \sum_{i \neq j} (i, j) \int \{u_0 v\}_{r_i = r_j} \cdot \frac{d\tau}{d\tau_i}.$$

Dabei sind überall die Mehrfachzusammenstöße, bei denen ja die Oberfläche keine Kugel wäre, als zu selten unberücksichtigt gelassen worden. An Stelle der Summation über  $i$  kann man wieder näherungsweise die Integration über  $d\tau_i$  setzen, so daß das Differential im Nenner von (21) fortfällt und dafür der Faktor  $n$  der Moleküldichte eintritt. Ferner kann in diesem Integral wieder  $u_0$  durch  $u$  ersetzt werden, da die Gebiete, in denen beide Werte wesentlich voneinander abweichen, nach (15) zu vernachlässigen sind. Das so gewonnene Integral kann aber nun nicht mehr von dem Index  $j$  abhängen, denn dieser bedeutet, daß irgendeines von den Molekülen herausgegriffen wird, die alle gleichberechtigt eingehen. Es muß also die Summation über  $j$  den Faktor  $N$  ergeben, und man erhält schließlich aus (11a) mit Rücksicht auf (13) die nur näherungsweise gültige Beziehung:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} & (K_s^2 - K^2 + 4\pi a n N) \int u v d\tau \\ & = - (3N - 2) \cdot C_{3N} \cdot u(r_1^P, \dots, r_N^P) \\ & + \sum_{1 \text{ Kastenwände}}^N \oint v(\text{grad}_i u d\sigma_i) \frac{d\tau}{d\tau_i} \end{aligned} \right.$$

Damit die ausgeglättete Funktion  $\tilde{u}$  entsteht, muß wieder das Volumintegral verschwinden, d. h. es muß sein:

$$(23) \quad K^2 = K_s^2 + 4\pi a n N,$$

denn dann ist  $\tilde{u}$  allein durch das Integral über die Kastenwände bestimmt und es kann, wie in § 2, hier wieder  $u_0$  statt  $u$  gesetzt werden, d. h. es wird  $\tilde{u} = u_0$ .

### § 5. Ergebnis

Unser Endergebnis (23) stellt nun die Summe aller  $N$  früheren Eigenwerte (5) dar und erweist damit, daß die Berücksichtigung der Zusammenstöße, die durch die vieldimensionale Methode, insbesondere durch (14) und (15) gewährleistet wird, keine Änderung an den früheren Eigenwerten bedingt. Denn die Funktion  $u$  kann näherungsweise durch eine Summe über Produkte der früheren dreidimensionalen Eigenfunktionen dargestellt werden, die einerseits der Vertauschbarkeit Rechnung tragen, andererseits aber, was hier sehr wesentlich ist, die Möglichkeit des durch die Zusammenstöße bedingten Übergangs von einer gewissen Kombination von Eigenschwingungen  $k_i$  zu einer anderen  $k_i'$  enthalten, die dieselbe



Gesamtenergie ergeben, für die also  $\sum k_i^2 = \sum k_i'^2 = K_i^2$ . Da in (23) nur diese Summe eingeht und keine andere Kombination der  $k_i$ , ist der Rückschluß auf die Gültigkeit von (5) gestattet. Wie durch die Abschätzung im Anschluß an (20a) gezeigt wurde, konnte (23) nur bewiesen werden, falls die mittlere de Brogliewellenlänge groß ist gegen den Moleküldurchmesser, also für Temperaturen wesentlich unter  $1^\circ$  abs. Da im Obigen in eingeschränkterem Gebiet gezeigt ist, daß die Zusammenstöße keine Änderung der früheren Eigenwerte (5) bedingen, ist es aber kaum zweifelhaft, daß dies auch für die energiereicheren Zustände noch gilt, für die unsere Methode nicht ausreicht, und daß also die früher gefundene abgeänderte Maxwellverteilung auch für höhere Temperaturen gültig bleibt.

Hamburg, Jungiusstraße 9.

(Eingegangen 18. Oktober 1938)

# Molwärme, Verdampfungswärme, Entropie und chemische Konstante des Kryptons<sup>1)</sup>

Von K. Clusius, A. Krus und F. Konnertz

(Mit 1 Abbildung)

## Zusammenfassung

Es werden 1. die Tripelpunktswerte, 2. die Molwärmen im festen und flüssigen Zustand zwischen 63° abs. und 123° abs., 3. die Verdampfungswärme am normalen Siedepunkt, 4. die kalorische und die statistische Entropie, sowie 5. die Dampfdruckkonstante und die chemische Konstante von Krypton ermittelt. Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt:

Verdampfungswärme . . . . .		2158 ± 3 cal/Mol
Kalorische Entropie . . . $S_{\text{therm.}}$	bei 119,9° abs.	34,64 ± 0,10 Clausius
Statistische Entropie . . . $S_{\text{stat.}}$		
Dampfdruckkonstante $j_p$ . . . . .		1,29 <sub>2</sub> ± 0,02 <sub>2</sub>
Chemische Konstante $j_k$ . . . . .		1,29 <sub>5</sub>

Mit Hilfe dieser Ergebnisse wird 6. gezeigt, daß unter den widersprechenden Resultaten für die Dampfdruckkurve des Kryptons die Messungen von Keesom und seinen Mitarbeitern den Vorzug verdienen.

Im Zuge einer Untersuchungsreihe über die Eigenschaften der Edelgase haben wir uns jetzt eingehender mit dem kalorischen Verhalten des Kryptons beschäftigt.

## 1. Die Tripelpunktswerte des Versuchsmaterials

Es kam das gleiche Krypton nach nochmaliger Rektifikation zur Verwendung, dessen Reinigung früher genauer beschrieben und das bereits zur Messung der Atom- und Schmelzwärme verwendet wurde<sup>2)</sup>. Das Gas war insbesondere xenonfrei.

Der Tripelpunktswert wurde ein wenig niedriger als früher gefunden; doch ist der Unterschied in Anbetracht der großen Steilheit der Dampfdruckkurve am Schmelzpunkt unbedeutend. Der Schmelzpunkt wurde von Herrn Weigand in unserem Laboratorium

1) Letzte Veröffentlichungen über Entropie, Xenon: K. Clusius u. L. Riccoboni, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 38. S. 81. 1937; CH<sub>3</sub>D und HD: K. Clusius, L. Popp u. A. Frank, Physica 4. S. 1105. 1937.

2) K. Clusius, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 31. S. 459. 1936.

bei der Aufnahme der Schmelzdruckkurve mit dem Methandampfdruckthermometer nachgemessen und der Eispunkt für die Münchener Messungen zu  $273,16^\circ$  angenommen. Für den Tripelpunkt liegen demnach zur Zeit folgende Werte vor:

Tabelle 1  
Tripelpunktswerte des Kryptons

Temperatur	Druck in mm Hg	Autor	Jahr
$116,2 \pm 0,5^\circ \text{ abs.}$	$522_{,2}$	Peters u. Weil <sup>3)</sup>	1930
$116,5^\circ \text{ abs.}$	$557 \pm 3$	Allen u. Moore <sup>4)</sup>	1931
$116,1^\circ \text{ abs.}$	$522_{,2}$	Justi <sup>5)</sup>	1935
$115,9^\circ \pm 0,03^\circ \text{ abs.}$	$549 \pm 1,5$	Keesom, Mazur, Meihuizen <sup>6)</sup>	1935
$116,0 \pm 0,05^\circ \text{ abs.}$	$549_{,8} \pm 1$	Clusius <sup>2)</sup>	1936
$115,9^\circ$	$547_{,5}$	Meihuizen u. Crommelin <sup>7)</sup>	1937
$115,9^\circ \pm 0,05^\circ \text{ abs.}$	—	Weigand (unveröffentlicht)	1938
—	$548_{,7} \pm 1,5$	Clusius, Kruis, Konnertz (diese Arbeit)	1938

Die Übereinstimmung der Leidener und Münchener Werte kann als recht befriedigend bezeichnet werden. Wir schlagen daher vor, bis durch noch genauere Messungen eine weitere Festsetzung getroffen ist und bis die Frage der Schmelzpunktsunschärfe infolge des Isotopieinflusses endgültig geklärt ist<sup>8)</sup>, folgende Tripelpunktswerte zu benutzen:

$$T_e = 115,9^\circ \text{ abs.}; \quad p_e = 549 \pm 1,5 \text{ mm Hg.}$$

## 2. Die Molwärmen

Die Molwärmen wurden in einem Kupferkalorimeter mit Innenheizung ermittelt, wobei die Temperaturen mit einem Pt-Widerstandsthermometer auf der Oberfläche bestimmt wurden. Der Pt-Draht war mit einem  $O_2$ -Dampfdruckthermometer und mit dem Kryptonschmelzpunkt sorgfältig geeicht worden. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Meßpunkte bestätigen die früher veröffentlichten Ergebnisse von Clusius<sup>2)</sup> innerhalb einer Fehlergrenze von etwa  $2\%$ .

3) K. Peters u. K. Weil, Ztschr. phys. Chem. (A) **148**. S. 27. 1930.

4) F. J. Allen u. R. B. Moore, J. Am. Chem. Soc. **53**. S. 2522. 1931.

5) E. Justi, Phys. Ztschr. **36**. S. 571. 1935.

6) W. H. Keesom, J. Mazur u. J. J. Meihuizen, Physica **2**. S. 669. 1935.

7) J. J. Meihuizen u. C. A. Crommelin, Physica **4**. S. 1. 1937 u. Com. Leiden 245c.

8) K. Clusius u. L. Riccoboni, Ztschr. phys. Chem. (B) **38**. S. 81. 1937; A. Kruis u. K. Clusius, Ztschr. phys. Chem. (B) **38**. S. 156. 1937.

Tabelle 2  
Atomwärme von kondensiertem Krypton

$T^\circ$ abs.	$C_p$ bzw. $C_v$	Meßreihe	$T^\circ$ abs.	$C_p$ bzw. $C_v$	Meßreihe
63,15	6,39	II	103,64	7,75	II
69,01	6,46	II	104,07	7,78	III
69,49	6,59 <sub>1</sub>	I	107,54	8,00	I
73,55	6,65	I	107,95	8,08	II
74,42	6,77	II	112,38	8,31	II
78,30	6,92	I	112,82	8,35	I
82,87	6,93 <sub>1</sub>	I	Schmelzpunkt 115,95° abs.		
82,90	6,95	III			
84,64	7,01	II	117,13	10,59	I
87,33	7,03	I	119,19	10,64	II
88,74	7,15	III	119,78	10,59	III
89,62	7,12	II	119,80	10,67	I
92,76	7,26	I	122,69	10,68	II
94,77	7,36	III	123,07	10,69	I
96,43	7,38	II	Meßreihe I	0,1749 <sub>1</sub> Mole	Meßreihe II
97,84	7,48	I			
99,76	7,54	III			
102,80	7,65	I	Meßreihe III		

Tabelle 3  
Verdampfungswärme des Kryptions

Versuch	Reziproke Energiedichte in sec/cal	Heizdauer in sec	Molmenge verdampft	Verdampfungswärme in cal/Mol (unkorrigiert für Wärmeverluste)
7	10,80 <sub>1</sub>	2400,5	0,1033 <sub>1</sub>	2149,9
8		2400,3	0,1033 <sub>1</sub>	2149,3
9		2400,4	0,1035 <sub>1</sub>	2146,3
10		2960,7	0,1274 <sub>1</sub>	2149,7
20		2422,7	0,1042 <sub>1</sub>	2150,1
				Mittel: 2148,9
11	12,15 <sub>1</sub>	2700,4	0,1033 <sub>1</sub>	2149,1
12		2729,3	0,1044 <sub>1</sub>	2148,9
13		2700,4	0,1032 <sub>1</sub>	2150,9
17		2700,3	0,1031 <sub>1</sub>	2154,9
18		2760,1	0,1058 <sub>1</sub>	2144,9
				Mittel: 2149,5
4	14,32 <sub>1</sub>	3206,5	0,1042 <sub>1</sub>	2146,3
5		3181,0	0,1035 <sub>1</sub>	2144,3
6		3185,8	0,1036 <sub>1</sub>	2145,1
14		3180,7	0,1034 <sub>1</sub>	2145,5
15		3180,3	0,1033 <sub>1</sub>	2148,3
				Mittel: 2146,1
1	16,68 <sub>1</sub>	3601,0	0,1005 <sub>1</sub>	2146,3
2		3601,2	0,1005 <sub>1</sub>	2147,3
3		3641,7	0,1017 <sub>1</sub>	2146,4
16		3600,1	0,1005 <sub>1</sub>	2145,3
19		3602,4	0,1006 <sub>1</sub>	2144,7
				Mittel: 2146,3

### 3. Die Verdampfungswärme

Die Verdampfungswärme wurde in einem isotherm arbeitenden Metallkalorimeter ermittelt, wobei die Umgebungstemperatur durch ein Bad von flüssigem Methan, das bei einem Absolutdruck von 1625 mm Hg siedete, auf  $122^{\circ}$  abs. gehalten wurde. Der Krypton dampfdruck betrug stets 760 mm Hg, entsprechend einer normalen Siedetemperatur von  $119,9_3^{\circ}$  abs. nach Meihuizen und C. A. Crommelin<sup>7)</sup>. Die Wärmeverlustkorrekturen wurden, wie bei uns üblich, durch Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit ausgeschaltet. Die Einzelwerte sind in Tab. 2 zusammengestellt, während Abb. 1 die Ermittlung des Wertes für die Verdampfungswärme bei verschwindendem Wärmeverlust veranschaulicht.

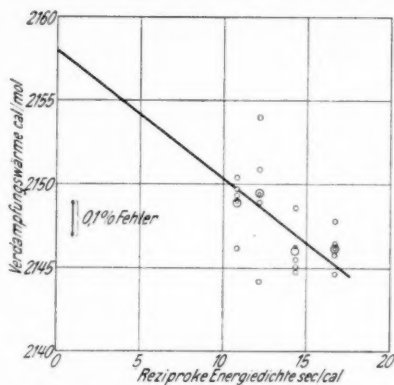


Abb. 1. Ausschaltung der Wärmeverluste bei der Messung der Verdampfungswärme des Kryptons durch Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung<sup>9)</sup>

Als Ergebnis finden wir die Verdampfungswärme des Kryptons bei 760 mm Hg entsprechend  $119,9_3^{\circ}$  abs. zu  $2158 \pm 3 \text{ cal/Mol.}$

### 4. Entropie

Die kalorische Entropie des Kryptongases am Siedepunkt kann auf Grund unserer früheren und der neuen  $C_p$ -Messungen für Kondensat und Flüssigkeit und der bekannten Schmelz- und Verdampfungswärme sofort angegeben werden<sup>10)</sup>. Die Abweichung vom

9) Über die Meßmethodik und die Berechtigung des obigen Extrapolationsverfahrens vgl. A. Frank u. K. Clusius, Ztschr. phys. Chem. (B) (erscheint demnächst).

10) Für die Atomwärme des festen Kryptons sind noch ausgeglichene Werte von A. Eucken u. H. Veith, Ztschr. phys. Chem. (B) 34, S. 275, 1936, bekannt, die sich bis etwa  $80^{\circ}$  abs. erstrecken. Zwischen  $20$  und  $75^{\circ}$  abs. stimmen diese Daten mit den Clusiuschen meist besser als auf  $1\%$  überein. Bei tieferen Temperaturen ist die Abweichung größer und die  $C_p$ -Werte von Veith liegen durchweg tiefer. Insgesamt liefert die Veithsche Kurve eine um  $\sim 0,1$  Clausius zu kleine Entropie für das feste Krypton. Unveröffentlichte Messungen von Herrn Veith zwischen  $80$  und  $100^{\circ}$  abs. liegen nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Eucken allerdings bis zu  $2\%$  höher als die alte Kurve von Clusius, so daß für das Entropiedefizit eine gewisse

idealen Gaszustand wurde durch die Daniel-Berthelotsche Korrektur

$$S_{\text{real}} - S_{\text{ideal}} = \frac{27}{32} \frac{T_k^3 p}{T^3 p_k} R$$

unter Benutzung der kritischen Daten<sup>11)</sup> in Rechnung gestellt.

Tabelle 4

Kalorische Entropie von Krypton am Siedepunkt

$S_{0^\circ} \rightarrow 10^\circ \text{ abs.}$ extrapoliert $\Theta = 63^\circ$ . . . . .	0,55 <sub>8</sub>
$S_{10^\circ} \rightarrow 115,95^\circ$ (fest) . . . . .	12,19 <sub>6</sub>
Schmelzentropie 390,7 cal/115,95° . . . . .	3,36 <sub>8</sub>
$S_{115,95} \rightarrow 119,93^\circ$ (flüssig) . . . . .	0,35 <sub>6</sub>
Verdampfungsentropie 2158 cal/119,93° . . . . .	17,99 <sub>3</sub>
$S_{\text{real}} \rightarrow \text{ideal}$ . . . . .	0,16 <sub>7</sub>
$S_{\text{therm.}} = 34,63_8$ Clausius	

Der so nach dem Nernstschen Wärmetheorem erhaltene Entropiewert  $S_{\text{therm.}}$  soll nun mit dem statistischen  $S_{\text{stat.}}$  verglichen werden. Dieser berechnet sich für das einatomige ideale Gas bei 1 Atm.-Druck aus der Gleichung

$$S_{\text{stat.}} = \frac{3}{2} R \ln A + \frac{5}{2} R \ln T_s - 2,302.$$

Beim Krypton ist

$$R \text{ (Gaskonstante)} = 1,986 \text{ cal,}$$

$$A \text{ (Atomgewicht)} = 83,66^{12)},$$

$$T_s \text{ (Siedetemperatur)} = 119,9_3^\circ \text{ abs.,}$$

$$S_{\text{stat.}} = 34,65_3 \text{ Clausius.}$$

Die Übereinstimmung der beiden Entropiewerte ist ausgezeichnet und die Differenz

$$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} = 34,65 - (34,64 \pm 0,10) = 0,01 \pm 0,10 \text{ Clausius}$$

liegt ganz innerhalb der Fehlergrenzen.

Kompensation eintreten würde. Doch konnte gerade in diesem Temperaturbereich durch die in Abschnitt 2 angeführten Messungen die Clusiussche Kurve bestätigt werden.

11) S. F. Pickering, Journ. phys. Chem. 28. S. 97. 1924, fand

$$p_k = 54,3 \text{ Atm. } T_k = 210,65^\circ \text{ abs.}$$

Meihuizen u. Crommelin, a. a. O., geben an

$$p_k = 54,18 \text{ Atm. } T_k = 209,39^\circ \text{ abs.}$$

Es wurde  $p_k = 54,2 \text{ Atm.}$  und  $T_k = 210^\circ \text{ abs.}$  gesetzt.

12) W. Heuse u. J. Otto, Phys. Ztschr. 35. S. 57. 1934.

# 5. Dampfdruckkonstante $j_p$ und chemische Konstante $j_k$

Die Integrationskonstante  $j_p$  der Dampfdruckgleichung für das ideale Gas

$$j_p = \log p + \frac{L_s}{4,573 T_s} + \frac{S_{T_s}}{4,573} - 2,5 \log T_s - \frac{2,5}{2,303} + \frac{K}{4,573}$$

läßt sich ebenfalls sofort angeben. Es bedeuten:

$p$  den Dampfdruck am Siedepunkt,

$L_s$  die Verdampfungswärme am Siedepunkt  $T_s$ ,

$S_{T_s}$  die Entropie des Kondensates am Siedepunkt  $T_s$ ,

$K$  die Korrektur für die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten.

$$j_p = 0 + \frac{2158}{4,573 \cdot 119,93} + \frac{16,478}{4,573} - 2,5 \log 119,93 - \frac{2,5}{2,303} + \frac{0,17}{4,573},$$

$$j_p = 1,29_s \pm 0,02_s.$$

Für die chemische Konstante  $j_k$  ergibt sich

$$j_k = \frac{3}{2} \log A - 1,589,$$

$$j_k = 1,29_s$$

in bester Übereinstimmung mit  $j_p$ , wie zu erwarten war.

# 6. Zur Dampfdruckkurve

Die Dampfdruckkurve des Kryptons ist wiederholt untersucht worden. Die Ergebnisse unterscheiden sich bei verschiedenen Beobachtungen aber mehr, als man es bei sorgfältigen Dampfdruckmessungen gewöhnlich findet. Merkwürdig ist es, daß sich zwei Gruppen von Ergebnissen deutlich abgrenzen lassen: Die Versuche von Peters-Weil<sup>3)</sup> und Justi<sup>5)</sup> einerseits und von Allen-Moore<sup>4)</sup> und Keesom<sup>6)</sup> andererseits stimmen untereinander überein. Beide Gruppen differieren aber in ihren Dampfdruckwerten bis um 10% und mehr.

Um nun festzustellen, welchen Werten die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, haben wir aus den Messungen von Justi einerseits und von Keesom andererseits die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt  $L_0$  und die Dampfdruckkonstante  $j_p$  aus der Dampfdruckformel

$$\log p = - \frac{L_0}{4,573} + 2,5 \log T - \frac{S_{\text{kond.}}}{4,573} + \frac{\int_0^T C_{\text{kond.}} dT}{4,573 T} + j_p + K$$

exakt berechnet.

Zur Durchführung der Rechnung wurden zunächst die Entropien des Kondensates  $S_{\text{kond.}}$  und sein Wärmehalt  $E$  ermittelt.

Tabelle 5.  
Entropie und Wärmehalt des festen Kryptons

$T$	$S_{\text{kond.}}$	$\frac{E}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_p \cdot dT$
115,95	12,754	5,6201
110	12,311	5,4669
105	11,942	5,3494
100	11,569	5,2349
95	11,189	5,1206
90	10,799	5,0040
85	10,396	4,8838
80	9,978	4,7579
78,66	9,863	4,7227
73,40	9,399	4,5843

Die Abweichungen vom idealen Verhalten werden durch eine Korrektur  $K'$  erfaßt, die auf Grund der Daniel-Berthelotschen Zustandsgleichung die Form annimmt:

$$K' = - \frac{C \cdot T_k^3 \cdot 27}{4,573 \cdot 32 \cdot p_k} T^{x-4} \left( \frac{\bar{L}}{2(x-3)(x-4)} + \frac{3RT}{(x-2)(x-3)} \right),$$

$$\left. \begin{array}{l} C = 1,78 \cdot 10^{-26} \dots \\ x = 12,41 \dots \\ \bar{L} = 2600 \text{ cal/Mol.} \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für festes} \\ \text{Krypton,} \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} C = 6,37 \cdot 10^{-21} \dots \\ x = 9,71 \dots \\ \bar{L} = 2170 \text{ cal/Mol.} \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für flüssiges} \\ \text{Krypton,} \end{array}$$

$$T_k = 210^\circ \text{ abs.,}$$

$$p_k = 54_{12} \text{ Atm.}$$

Diese Korrektur  $K'$  enthält drei von A. Eucken eingeführte Glieder, durch die eine Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für *reale Gase* bei Drucken bis zu 1 Atm. unter angemessener Berücksichtigung der Differenz  $v_{\text{gas}} - v_{\text{flüssig}}$  ermöglicht wird<sup>13)</sup>.

Die Auswertung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate auf Grund eines früher veröffentlichten Rechenschemas<sup>14)</sup>.

Tab. 6 und 7 zeigen das Ergebnis dieser Auswertung. Von den Keesomschen Messungen wurden alle Werte benutzt, die für rektifiziertes Krypton angegeben sind. Von den Justischen Werten kamen die mit dem Metallblockthermostaten gemessenen Daten zur Verwendung mit Ausnahme der vier tiefsten Meßpunkte. Letztere sind offenbar durch ein Versehen entsteht, so daß ihre Berücksichtigung den berechneten  $L_0$ -Wert stark verfälscht<sup>15)</sup>.

13) Näheres vgl. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik 1926. A. Eucken Bd. 3. 1. Teil. S. 456/457 u. S. 501/502.

14) K. Clusius, Ztschr. phys. Chem. (B) 4. S. 1. 1929.

15) Man erhält unter Hinzuziehung der vier tiefsten Temperaturen einen  $L_0$ -Wert von 2355 cal/Mol, während der richtige Wert 2678 cal/Mol beträgt, der mit Hilfe der von uns gemessenen Verdampfungswärme und der Formel auf S. 649 unten berechnet werden kann.



Tabelle 6

Auswertung der Meßreihe  
Keesom-Mazur-Meihuizen  
 $L_0 = 2652_{10}$  cal/Mol;  $j_p = 1,2449_2$

$T^\circ$ abs.	$\log p_{\text{beob.}}$ Atm.	$\log p_{\text{beob.}}$ $-\log p_{\text{ber.}}$
78,66	0,49025-3	+0,00338
82,91	0,85876-3	-0,00945
86,00	0,12136-2	+0,00087
86,95	0,19510-2	+0,00044
90,06	0,42368-2	-0,00166
93,14	0,64294-2	+0,00393
98,04	0,95526-2	+0,00427
102,85	0,23520-1	+0,00729
106,52	0,42645-1	+0,00374
106,80	0,44000-1	+0,00302
111,51	0,66851-1	+0,00522
115,29	0,83701-1	-0,00358
115,32	0,83748-1	-0,00445
115,94	0,85876-1	-0,01065

$$\Sigma \Delta \log p = +0,00237$$

Tabelle 7

Auswertung der Meßreihe  
Justi  
 $L_0 = 2645_{17}$  cal/Mol;  $j_p = 1,18894$

$T^\circ$ abs.	$\log p_{\text{beob.}}$ Atm.	$\log p_{\text{beob.}}$ $-\log p_{\text{ber.}}$
95,90	0,78006-2	+0,00131
97,04	0,84624-2	-0,00342
97,05	0,84730-2	-0,00332
97,09	0,85399-2	+0,00143
97,48	0,87780-2	+0,00106
102,24	0,15374-1	+0,00059
102,28	0,15646-1	+0,00109
102,29	0,15682-1	+0,00094
111,56	0,62713-1	-0,00085
113,45	0,71343-1	-0,00197
114,55	0,76616-1	+0,00109
115,00	0,78335-1	-0,00278
116,09	0,83197-1	-0,00248
116,11	0,83703-1	+0,00200

$$\Sigma \Delta \log p = -0,00531$$

Wir können jetzt die von den beiden Dampfdruckserien gelieferten Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Dampfdruckkonstanten als auch in bezug auf die Verdampfungswärme mit unseren Resultaten vergleichen.

Für die Dampfdruckkonstante ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 8

$j_p$ theoretisch	1,29 <sub>5</sub>
$j_p$ diese Arbeit (1938) . . . . .	1,29 <sub>4</sub> ± 0,02 <sub>2</sub>
$j_p$ Keesom und Mitarbeiter (1935) . . . . .	1,24 <sub>5</sub> ± 0,05
$j_p$ Justi (1935) . . . . .	1,18 <sub>9</sub> ± 0,05

In dieser Zusammenstellung zeigt sich einwandfrei, daß sich der Keesomsche  $j_p$ -Wert eben noch innerhalb der mutmaßlichen Fehlergrenze befindet, während der Justische deutlich zu klein ausfällt. Dies hängt offenbar mit der Tatsache zusammen, daß die Dampfdrucke des letzteren Beobachters oberhalb von 95° abs. zu niedrig ausgefallen sind.

Um die Verdampfungswärmen vergleichen zu können, wurden die aus den Dampfdrücken errechneten  $L_0$ -Werte durch die Beziehung

$$L_T = L_0 + \frac{5}{2} R \cdot T - \int_0^T \kappa_{\text{cond.}} dT + K''$$

auf den normalen Siedepunkt umgerechnet.

Der Abweichung vom idealen Verhalten wird dabei durch die Korrektur

$$K'' = \frac{81}{32} \cdot \frac{C \cdot T_k^3}{p_k} (T_1^{\alpha-3} - T_2^{\alpha-3}) \left( \frac{R(T_1 - T_2)}{x-2} - \frac{\bar{L}}{2(x-3)} \right)$$

Rechnung getragen. Für  $C$  und  $x$  sind dabei die auf S. 648 angegebenen numerischen Werte einzusetzen.

Auf diese Weise ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Tabelle 9

$L_{T_s}$ kalorimetrisch (diese Arbeit) . . . . .	2158 cal/Mol
$L_{T_s}$ aus Dampfdrucken nach Keesom-Mazur-Meihuizen . . . . .	2131 cal/Mol
$L_{T_s}$ aus Dampfdrucken nach Justi . . . . .	2124 cal/Mol

Die Abweichungen der indirekt abgeleiteten Verdampfungswärmen betragen 1,2% bei Keesom bzw. 1,6% bei Justi gegenüber dem kalorimetrischen Wert<sup>16)</sup>. Die erwartete Fehlergrenze sollte etwa 1% ausmachen.

Insgesamt kommen wir zu dem Schluß, daß die Keesomsche Kurve zur Zeit die Dampfdrucke des Kryptons am besten darstellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Meßinstrumenten für die vorliegende Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Ferner möchten wir die Gelegenheit ergreifen, um der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen unseren besten Dank für das gestiftete Krypton, die Gewährung eines Forschungsstipendiums und die kostenlose Lieferung von flüssiger Luft abzustatten.

16) Es sei darauf hingewiesen, daß E. Matthias, C. A. Crommelin und J. J. Meihuizen, *Physica* 4. S. 1200. 1937 aus Dichte und Dampfdruckmessungen oberhalb des normalen Siedepunktes eine Gleichung für die Verdampfungswärme abgeleitet haben. Extrapoliert man diese auf den normalen Siedepunkt, so findet man einen Wert von 2169 cal/Mol, der gegen unseren kalorimetrischen Wert nur um 0,5% zu hoch ist.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 31. August 1938)

## **Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel**

**Von W. Kossel**

(Mit 11 Abbildungen)

Bei energetischer Abschätzung der molekularen Schritte, die beim Aufbau oder Abbau eines Kristallkörpers möglich sind, tritt hervor, daß die Netzgerade, als das einfachste aus den einzelnen Bausteinen errichtete geordnete Gebilde, systematisch an Bedeutung der zunächst als Kristallfläche so stark ins Auge fallenden Ebene noch vorangeht: das zweidimensionale Gebilde wird auf dem Weg über das eindimensionale erbaut und hat sein Gleichgewicht mit der freimolekularen Phase (Dampf, Lösung) durch dessen Vermittlung<sup>1)</sup>. Man wird also, um die Kenntnis der molekularen Vorgänge zu entwickeln, grundsätzlich Interesse an Erscheinungen nehmen, in denen die Netzgerade hervortritt.

Wenn wir zu Sommerfelds 70. Geburtstag gerade hierüber einige einfache ordnende und beschreibende Bemerkungen vortragen, so geschieht es in der dankbaren Erinnerung daran, welches Interesse er auch ganz einfachen Tatsachen zuwendet, wenn sie zum Ansatz neuer theoretischer Überlegungen dienen können.

1. Um unserer Frage nachzugehen, darf man sich nicht an große Kristalle mit ausgedehnten Flächen, also eine schon ganz einseitig entwickelte Körperform, wenden, sondern muß mit der Kugel beginnen. Dann ist jedes der uns interessierenden Gebilde dort zu finden, wo es die Oberfläche tangiert; der Ort der Fläche wird ihr Pol sein, der Ort der Kette aber der ganze Großkreis, an dem sie berührt, also die Zone, deren Achse sie ist.

Nun müssen, wie schon an der [001]-Zone des NaCl rechnerisch belegt wurde<sup>2)</sup>, innerhalb einer Zone große Bereiche bestehen, innerhalb deren sich die Energiebeträge für erste Anlage und für Fortbildung der Kette fast nicht ändern. Abb. 1 zeigt, worauf es ankommt: in der Nähe der dicht besetzten kristallographischen Hauptebene (a) sind die Stufen, an denen die Ketten sich anzulagern

1) I. Gött. Nachr., Math. Physik. Kl., 1927, S. 135. II. Quantentheorie und Chemie, Hirzel, Leipzig 1928, S. 1.

2) II, S. 36.

haben, zunächst so weit voneinander entfernt, daß ihr Abstand gleichgültig ist. Die Kräfte fallen so schnell mit dem Abstand, daß hier zunächst praktisch nichts anderes geschieht, als Anlage-  
 rung der Kette neben eine unvollständige Netzebene der Haupt-  
 fläche. Die Energiebeträge sind hier also unabhängig von der  
 Neigung der Nachbarflächen innerhalb der Zone — also muß, da  
 es ja im Kugelversuch an Vorsprüngen fehlt und die Bedingungen

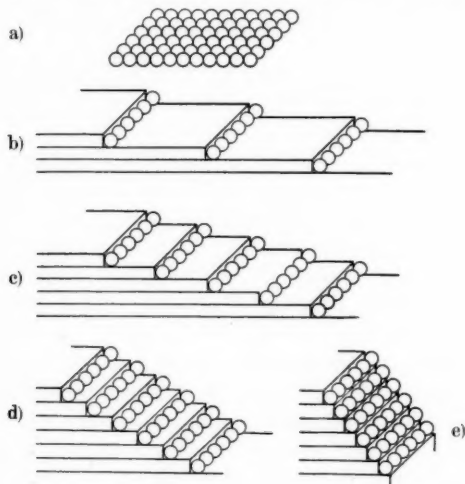


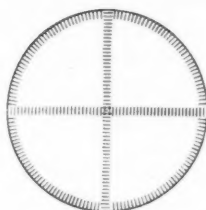
Abb. 1. Hauptebene und Flächen einer anschließenden Zone

für Diffusion überall die gleichen sind, auch die Wahrscheinlichkeit der Auf- oder Abbauvorgänge hier konstant sein. Da zudem der längs der Kette laufende Prozeß energetisch bevorzugt ist — man wird praktisch stets mit wiederholbarem Schritt im früher definierten Sinn zu tun haben — muß der Bereich der Vorgänge sich, ob es sich nun um Auf- oder Abbau handelt, quer zum Großkreis der Zone verbreitern: man erhält ein Band. In der Nähe ausgezeichneter Pole, wo sich die Stufen auf molekulare Reichweite nähern, (letzte der Abb. 1) können sich die Bedingungen sprunghaft ändern. So reicht in der erwähnten  $[001]$ -Zone des NaCl-Gitters ein Konstanzbereich von  $(100)$  bis  $(201)$ , um dort umzuspringen<sup>1)</sup>.

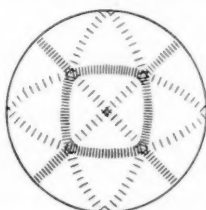
2. Wie wird das aussehen? — Abb. 2 vereinigt die Zonen der drei wichtigsten Ketten des kubischen Gitters und unterscheidet auf  $[110]$  (b) die durch Oktaederpole getrennten Stücke.

1) Polardiagramm I, Abb. 4, II, Abb. 15.

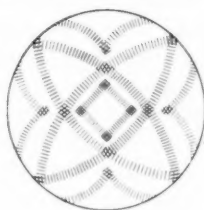
Dieser Gedanke, daß die Punkte längs eines Großkreises beim Wachsen oder Ätzen gleiches Schicksal erleiden und sich so von ihrer Umgebung abzeichnen könnten, erinnert sogleich an wohl-bekannte Erscheinungen. Daß sich beim Ätzen von Kristallkugeln



a) Zonen der Würfelflächen  $[100]$  („Oktaederzeichnung“)



b) Zonen der Würfelflächen-diagonalen  $[110]$ . Enge Strichelung: Teile zwischen  $\{111\}$  u.  $\{1\bar{1}0\}$  („Würfelzeichnung“), weite Strichelung: Teile zwischen  $\{111\}$  und  $\{100\}$  („Rhombendodekaederzeichnung“)



c) Zonen der Würfelflächen-raumdiagonalen  $[111]$ , dazwischen Stücke der Zonen  $[221]$  (zu S. 656)

Abb. 2

bestimmte Muster abzeichnen, die mit der Kristallsymmetrie zu tun haben, daß z. B. der analoge und der antilige Pol einer Turmalinkugel verschiedene Ätzmuster aufweisen, ist wohl bekannt. Die lokale Struktur der Oberfläche tritt dann am reinsten hervor, wenn der Körper undurchsichtig ist, also nichts fremdes in die örtlichen optischen Verhältnisse hinein spielt, z. B. bei den Haußer-Scholzischen Metalleinkristallen. Bei klarer Ätzung erscheint eine gute Metalkristallkugel oft seltsam durchsichtig, Flächen und Kanten regelmäßiger Polyeder scheinen sich darin abzuzeichnen. Bei anderer Behandlung wirkt sie wie ein geschlossener Ball, auf dem ein regelmäßiges Netz von Streifen endlicher Breite liegt, die wiederum der Spur von Polyederkanten folgen; bei noch anderer Behandlung zeichnen sich kleinere Bereiche, Rhomben, Quadrate (Abb. 3), hakenförmige Gebilde oder dergleichen auf der Kugel ab, während es bei Kristallen geringerer Symmetrie zu entsprechend verwickelteren Zeichnungen kommt, wie dem erwähnten Muster auf der Turmalinkugel.



Abb. 3. Cu, quadratischer Glanzbereich um den Würfelpol

3. Diese Erfahrungen zeigen, daß man, vom Beispiel des Zonenkreises ausgehend, allgemein an zusammenhängende Gemeinschaften von Lagen, an *Bereiche* auf der Kristallkugel zu denken hat, in denen Gleichartiges geschieht. Die ersterwähnte Art von Bildern bedeutet offenbar, daß auf einem großen Kugelbereich — etwa einem Oktanten — gleichartige Ätzresultate entstanden sind, während das Ergebnis an dessen Grenzen — etwa der Spur der Oktaederkanten — scharf umspringt. Ein Bereich, in dem gleichliegende Kristallfacetten — etwa Ätzgrubenwände — spiegeln, wird nicht bloß als einheitlich, sondern leicht sogar als eben beurteilt — der Eindruck kann besonders in der Projektion ganz verblüffend sein, wenn etwa das zur Demonstration an die Wand geworfene Bild eines Rundstabes, der einkristallin und geätzt ist, bei einer bestimmten Stellung plötzlich als flacher Streifen aufzuleuchten scheint — und so entsteht der Eindruck, als enthalte die Kugel ein Polyeder.

Wir stellen uns also statt der alten von der nächstliegenden Praxis diktierten Frage nach den Ätzgrübchen oder Ätzhügeln auf gegebenen Kristallflächen die Frage nach den Bereichen auf der Kristallkugel, in denen sich bestimmte Lösungs- oder Wachstumsvorgänge ereignen.

4. *Beobachtungsmethoden.* Beleuchtet man eine glatte Kugel mit ferner Quelle, so glänzt sie an dem Punkt auf, wo die Tangentialebene der Spiegelungsbedingung gehorcht. Ist sie geätzt oder bewachsen, so wird zugleich damit der gesamte Bereich auf der Kugeloberfläche aufglänzen, in dem Kristallfacetten entstanden sind, die der Tangentialebene am genannten Punkt parallel liegen. Wir sehen also nach mäßigem Wachsen, das die optische Wirkung der ursprünglichen Kugelfläche noch nicht völlig zerstört hat, zunächst einen hellen Punkt, das virtuelle Bild der Lichtquelle, und zugleich mit ihm helle Bezirke, den Bereich, in dem die Ebene aufgetreten ist, deren Pol der helle Punkt ist. Wir nennen dies Beobachtung des „Glanzbereichs“ eines Pols.

Es lohnt, für sie die Beleuchtung der Kugeln sehr sorgfältig einzurichten, mit einem Achromaten ein gutes Parallelbündel herzustellen. Mitunter macht geringfügige weitere Annäherung an den Parallelismus die Zeichnung klarer. Das beruht zu einem großen Teil darauf, daß, wie wir sehen werden, gerade die kristallographischen Hauptflächen oft nicht selbst, sondern als Vizinalen, um wenige Grade oder weniger als einen Grad gegen die Netzebenenlage geneigt, auftreten. In gewöhnlicher Beleuchtung macht daher der Spiegelbereich einer Hauptfläche oft einen seltsam unbestimmten, beweglichen Eindruck, — erst mit gut parallelem Licht trennt

man die Reflexe ihrer verschiedenen Vizinalen und gewahrt dabei vielfach zugleich eine feinere Unterteilung des Bereichs, denn diese schwach geneigten Flächen verteilen sich darin meist verschieden, der Nachbarschaft zu den Zonen gemäß, denen sie angehören. Auf diesem Umstand beruht wohl vor allem die oft beklagte Schwierigkeit, Ätzbilder photographisch wiederzugeben.

Zur Methode des Glanzbereichs, die die Ausbreitung einer gegebenen Kristallfläche auf der Kugel feststellt, tritt als Gegenspieler die alte Methode der *Lichtfiguren*, die umgekehrt angibt, welche Flächen an gegebenem Ort auf der Kugel anwesend sind.

Wir benutzen sie objektiv, ein feiner Lichtstrahl trifft den Kristallkörper, die Reflexe werden auf Bromsilberpapier aufgefangen. Man kann mit wenigen Griffen von der einen zur anderen Beobachtung übergehen, indem Lichtquelle und Kristall stehen bleiben. Die Kugel sitzt auf einem Goniometer, — da sie möglichst 25—30 mm dick sein soll, um eine für die Beobachtung der Verteilungen ausreichende Oberfläche zu haben und sie einigermaßen gut kugelig bearbeiten zu können, muß für einen Kopf mit Kreisschlitten mit größeren als den üblichen Radien gesorgt sein.

5. *Beispiele.* Experimentell sind blanke Zonenkreise sowohl an heteropolaren Verbindungen wie an Metallen beobachtet. NaCl zeigt die Zone [001], die Alaune zeigen [110] entweder vollständig oder in Teilen, Kupfer zeigt sämtliche in Abb. 2, *a* und *b*, angegebenen Fälle. Der letzte, die „Rhombendodekaederzeichnung“, ist von Haußer und Scholz in der eindrucksvollen Form gezeigt worden, daß bei Anwesenheit von Hg in der ätzenden Salpetersäure die [110]-Bänder rot abgetragen werden, während daneben sich Quecksilber niederschlägt.

Das *Abbrechen* von Zonenkreisen an bestimmten Polen ist da besonders gut vorzuführen, wo der Vorgang auf der Zone zur Ausbildung von Flächen, zur Rippung, neigt, — man bekommt dann die vorhandenen Stücke als Glanzbereich dieser Flächen. Am Cu zeigt das Stück der Zone [110], das die kürzeste Verbindungslinie der Oktaederpole bildet (Abb. 2b enge Strichelung), besonders gern eine Rippung nach den anstoßenden Nachbarpolen. Der Glanzbereich von (111) besteht also — Abb. 4a, kurze Ätzung in konzentrierter Salpetersäure —, aus den drei anstoßenden Zonenstücken auf (11 $\bar{1}$ ), (1 $\bar{1}$ 1) und ( $\bar{1}$ 11) zu. Die geradlinige Fortsetzung der Zonen über (111) hinaus fehlt vollständig, ja die Ausbildung setzt, wie öfters, schon etwas *vor* dem Pol der einfachen Fläche aus. In starker Breiten- ausbildung (nach 10stündigem elektrolytischem Wachstum mit 10 mA/cm<sup>2</sup>) nimmt sich die Kombination so aus, wie Abb. 4b [H. Zech<sup>1)</sup>] zeigt. Es handelt sich hier um die Kette kürzesten Ab-

1) H. Zech, Danziger Diplomarbeit 1934.



standes im Gitter. Sie ist in jeder Oktaederebene dreimal vertreten — sie bildet die Kanten der Oktaederfläche. Jede der drei läßt das Stück ihres Zonenkreises auftreten, das nach der Oktaederfläche hinführt, in der sie ebenfalls enthalten ist.

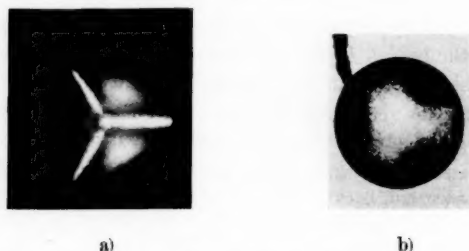


Abb. 4.  $[110]$ -Zone als Glanzbereich von  $\{111\}$  (Cu)

Dieselbe Bedingung beherrscht die hübsche „Einrahmung“ der um die Würfelpole bei Ammonpersulfatätzung auftretenden Quadrate (Abb. 5a) — es erweist sich, daß sie aus kurzen Stücken der Großkreise  $[22\bar{1}]$  (Abb. 2c) besteht, die jeweils nur zwischen den Polen von  $(012)$  und  $(102)$ , den Quadratecken, existieren und nach diesen



a) Glanzbereich  
(110)

b) Glanzbereich von  $(012)$   
(Kopien derselben Aufnahme)

Abb. 5. Cu, mit Ammonpersulfat geätzt

beiden Nachbarn gerippt sind. Der Glanzbereich von  $(012)$  zeigt nämlich stets scharf aufleuchtend die beiden an ihn anstoßenden Kanten des Quadrats (Abb. 5b), und umgekehrt gibt die Lichtfigur auf einem Punkt der Quadratkante die Reflexe dieser beiden Nachbarn. Abb. 6 zeigt einen Kugelquerschnitt mitten durch die Quadratkante  $[\text{Pol von } (114)]$ , die senkrecht zur Papierebene laufend zu denken ist und veranschaulicht nochmals, wie die bezeichnende Kette  $[22\bar{1}]$  hier, wo sie tangiert, die hervorstechende Erscheinung auftreten läßt.



Innerhalb des Quadrats um den Pol von (001) führt Abtragung nach dieser Kette, wie das Schema zeigt, in die Tiefe. In der Tat findet man dort kurze, nach der Quadratkante hin steil abbrechende Gruben, deren Form das Mikroskop zeigt, während die Lichtfigur

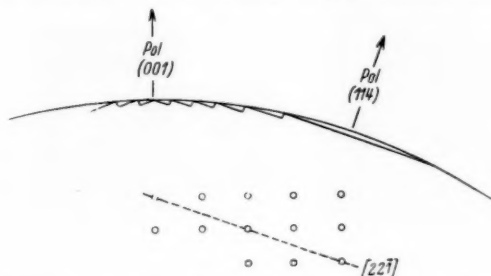


Abb. 6. Lage der zwischen (012) und (102) gemeinsamen Geraden  $[22\bar{7}]$  im Gitter und an der Kugeloberfläche

die darin vertretenen Flächen prüft und nachweist, daß auch hier noch neben Teilnehmern der Würfelkantenzone die beiden durch diese Kette verbundenen Pyramidenwürfelflächen auftreten. Außerhalb des Quadrats aber finden sich diese Formen anfänglich nicht mehr, die Zone begrenzt zugleich den flächenhaften Existenzbereich. Man kann ihn durch die Aussage beschreiben, daß es so aussieht, als werde die Kette nur in der vom Würfelpol fortführenden Richtung abgetragen.

Scharf abgesetzt folgt draußen die Zone  $[111]$ , die eine zweite ihresgleichen im Rhombendodekaederpol trifft — in Abb. 2c breit gestrichelt. Sie schließt mit dieser und einer dritten ein dreieckiges Gebiet um den Oktaederpol ein, in dem sie eine ähnlich maßgebende Rolle spielt, wie  $[122]$  im Quadrat um den Würfelpol. Wiederum glänzen die Kanten und, schwächer, das Innere des Gebietes auf, wenn man die Ecke, hier den Rhombendodekaederpol, anleuchtet. Abb. 7 zeigt die Aufteilung der Kugel in die beiden besprochenen Gebiete, die Quadrate, die von Zonenstücken  $\{[122]\}$ , die Dreiecke, die von den Zonen  $\{[111]\}$  umschlossen sind, und zwar in einem Spätstadium, in dem auch die Bänder dazwischen von beiden Seiten her ergriffen sind und sich gut abzeichnen. Nach längerem Ätzen überwiegt in diesem ganzen Gebiet der Prozeß nach der Raumdiagonalen: alles gehört zum Glanzbereich des (110)-Pols, — um so schärfer heben sich die Quadrate um den Würfelpol als dafür unzugänglich ab (Abb. 8).

Solche scharfe Begrenzung gehört zu den bezeichnenden Zügen der Existenzbereiche. Das Gebiet, innerhalb dessen das Auftreten

einer Fläche verschwindet, kann auf einer Kugel von nahe 6 cm Durchmesser auf einige Zehntel Millimeter herabgehen. Eine Änderung von weniger als einem Bogengrad in der Neigung der Oberfläche



Abb. 7



Abb. 8

entscheidet also darüber, ob der Prozeß abläuft, — genauer gesagt, ob er Folgen hat, die sich bis zu optischer Wahrnehmbarkeit vergrößern.

6. *Vizinalen*. Neben der Verbreitung der Flächen sind feinere Züge ihrer Ausbildung wichtig. Aus der durch Abb. 1 gekennzeichneten Betrachtung über das Kettenwachstum folgt, daß es leicht zur Ausbildung von Flächen kommen kann, die mit einer kristallographischen Hauptfläche eine Kette — die bevorzugten Wachstums — streng gemeinsam haben, in der Richtung senkrecht dazu aber um kleine, nicht energetisch definierte, sondern nur von der Statistik des augenblicklichen Vorgangs abhängige Winkel von der Hauptfläche abweichen. Solche „Vizinalen“ sind der beschreibenden Mineralogie wohlbekannt und schon lange, bevor Unterlagen für molekularenergetische Behandlung bestanden, von Beckenkamp<sup>1)</sup> mit dem Gedanken an tangentiales Flächenwachstum in Zusammenhang gebracht worden. Uns muß besonders wichtig erscheinen, daß bei aller Variabilität des Neigungswinkels — der eine stetige Funktion der Konzentration in der Lösung sein kann, aus der der Kristall wächst<sup>2)</sup> — doch die *Richtung* des Gefalles scharf festliegt: es weist entlang einer Zone, steht also senkrecht zu einer Kette, die die Vizinalen mit der Hauptfläche gemeinsam haben. Diese scharfe Differenzierung der Bedingungen für die auftretenden Neigungen: Übereinstimmung in der Kettenrichtung, Freiheit in der Richtung senkrecht dazu, zeigen an, daß

1) J. Beckenkamp, Ztschr. f. Krist. u. Min., herausgegeben von Groth, 28. S. 69. 1897.

2) Graphische Darstellung eines Beispiels: A. Schubnikow, Ztschr. f. Krist. (A) 88. S. 336. 1934. Abb. 1.

auch diese Erscheinung von der Selbständigkeit der längs der Ketten ablaufenden Vorgänge herrührt. Abb. 9 zeigt eine Lichtfigur, in der sogar 2 Zonen beteiligt sind, von denen allerdings [110] wohl nur als Kombination zu gelten hat. Sie ist von H. Zech am Würfelpol elektrolytisch gewachsenen Kupfers aufgenommen.

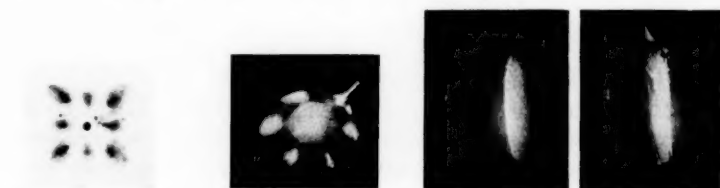


Abb. 9. Vizinalen, etwa (411) u. (410) nahe (100)

a) Glanzbereich der Basis

b) Vizinalen des ersten Prismas

Abb. 10. Zink

Am Ort der Hauptfläche selbst entwickeln sich die Vizinalen mitunter zu Großformen. Abb. 10 zeigt einen zweizähligen Fall. Er stammt aus einer Untersuchung an Zink von Hans Anbuhl (1936). Im Anblick von der Basis (a) zeichnen sich auf der einige Sekunden mit konz. HCl gätzten Kugel sechs Spuren ab, entsprechend dem



Abb. 11. Lichtfiguren an {100} von Cu. Vizinalen von (100) längs [010]; Aufspaltungen der an einem Würfelpol gebildeten Pyramidenwürelflächen {201} in Vizinalen

ersten Prisma ( $10\bar{1}0$ ) und endend an den Polen der für die Zwillingsbildung maßgebenden Pyramiden. Am Ort der Prismenfläche aber findet sich nicht sie selbst, sondern ein scharfer Grat, der 2 Vizinalen des Prismas trennt, die hier  $3^\circ$  bis  $4^\circ$  gegeneinander geneigt sind. Beim Drehen um wenige Grad leuchten nacheinander die beiden Flächen auf, die hier die kristallographische Hauptfläche vertreten. (b.)

Auch die Vertretung einer Hauptfläche in größerem Bereich — etwa als Rippung auf einem Zonenkreis — zerfällt bei genauerem Zusehen oft in Vizinalen. Abb. 11a zeigt, wie die Reflexe der Pyramidenwürfel {201} in Paare aufspalten, wenn man am Würfelpol beobachtet (Enden der Kreuzarme); Abb. 11b gibt ein stärker durchentwickeltes Stadium. Dies kann sich zu dem Eindruck steigern, als sei eine ganze Zone von Vizinalen begleitet und ergibt sehr reizvolle Erscheinungen, von denen man weiteren Einblick in die Elementarvorgänge erhoffen darf.

Mit allem dem wird erneut lebendig, daß die Ausbildung der bekannten fundamentalen Kristallflächen nicht etwa eine *Gegebenheit* ist, die man etwa für theoretische Betrachtungen über Wachstumsvorgänge zum Ausgangspunkt nehmen könnte, sondern ein *Ziel*, dem die Entwicklung der Körpergestalt zustrebt. Wir haben gesehen, wie die Wege zu diesem Ziel nur bei bestimmten Stellungen der Körperoberfläche offen stehen, die wir als Bereiche auf der Kristallkugel zusammenfassen können, und erkannten hieran und an den charakteristischen Vorstufen zur fundamentalen Fläche, den Vizinalen, das wesentliche Mitspielen der Netzgeraden als einer energetisch ausgezeichneten Baustufe.

Danzig-Langfuhr, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule, September 1938.

(Eingegangen 2. Oktober 1938)

## **Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften**

### **IX. Mitteilung:**

#### **Curiepunkt und elektrischer Widerstand**

**Von H. Bittel und W. Gerlach**

(Mit 3 Abbildungen)

Die Temperatur, bei der der Übergang vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand stattfindet, wird als *Curiepunkt* bezeichnet. Ihre eindeutige experimentelle Bestimmung erweist sich jedoch als nicht so einfach, wie dies zunächst scheint, da das Ergebnis unter Umständen von den zur Messung erforderlichen äußeren Bedingungen abhängt. Um einen eindeutigen Curiepunkt zu erhalten, muß dieser zunächst genauer definiert werden.

Wir stellen uns vor, daß ein Ferromagnetikum, auch ohne einen äußerlich nachweisbaren Magnetismus aufzuweisen, im Innern eine „spontane Magnetisierung“ besitzt, d. h. in einzelnen Bereichen bis zur technischen Sättigung magnetisiert ist. Mit dieser den ferromagnetischen Zustand charakterisierenden Größe ist der Curiepunkt definiert als die Temperatur, bei der die spontane Magnetisierung verschwindet. Da ein äußeres Magnetfeld die spontane Magnetisierung erhöht — d. h. wahre Magnetisierung hervorruft — muß man noch die Bedingung hinzufügen, daß die Beobachtung der spontanen Magnetisierung im Feld Null geschieht.

Dieser Sachverhalt kennzeichnet die Schwierigkeiten einer Bestimmung der Curietemperatur mit rein magnetischen Meßmethoden (z. B. Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur). Durch Verwendung kleiner Felder (Messung der Anfangspermeabilität) läßt sich diese Schwierigkeit nicht vollständig umgehen, da ein für die Verhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur kleines Feld in der Umgebung der Curietemperatur groß, d. h. mit dem inneren Feld vergleichbar sein kann.

Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit von physikalischen Meßgrößen, die von der spontanen Magnetisierung abhängen und daher am Curiepunkt eine Anomalie aufweisen (z. B. spezifische Wärme; thermoelektrische Spannung; elektrische Leitfähigkeit) ermöglicht es jedoch, ohne äußeres Magnetfeld die Curietemperatur zu bestimmen. Dabei erweist sich der elektrische Widerstand wegen

seiner verhältnismäßig einfachen und sehr genauen Bestimmung als besonders geeignet.

Durch Widerstandsmessungen wurde die Curietemperatur von Nickel mehrfach bestimmt und außerdem versucht, die Frage zu entscheiden, ob am Curiepunkt nach Art einer zweiphasigen Umwandlung der Ferromagnetismus bei einer bestimmten Temperatur plötzlich verschwindet oder ob ein Temperaturbereich mit allmählichem Übergang vorhanden ist<sup>1)</sup>. Im ersten Fall müßte der Temperaturkoeffizient des Widerstands sich am Curiepunkt unstetig ändern, die Widerstandstemperaturkurve also einen Knick aufweisen, während im anderen Fall eine, wenn auch sehr rasche, jedoch nicht unstetige Änderung zu erwarten ist.

Neuerdings ist von Kussmann und Schulze<sup>2)</sup> experimentell nachgewiesen worden, daß die aus dem elektrischen Widerstand gefundene Curietemperatur nicht mit dem magnetisch bestimmten Wert übereinstimmt. Dieser Unterschied ist aber, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit großer Wahrscheinlichkeit die Folge einer Inhomogenität der Proben, die bei unreinem Metall durch die ungleichmäßige Verteilung der gelösten Fremdatome verursacht wird.

Bei den im hiesigen Institut mit dem sehr reinen Carbonyl-Nickel ausgeführten Messungen konnte ein Unterschied der aus sehr verschiedenen Erscheinungen bestimmten Werte für die Curietemperatur nie beobachtet werden. Die folgende Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung dieser Bestimmungen des Curiepunktes. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Temperaturmessung infolge der Verwendung jeweils anderer Thermoelemente, die unabhängig voneinander geeicht wurden, eine gewisse Unsicherheit aufweist.

Sowohl bei der Frage eines Unterschieds zwischen elektrisch bzw. magnetisch bestimmtem Curiepunkt als auch bei der Beurteilung der Form der Widerstandskurve in dem fraglichen Temperaturgebiet spielt die Reinheit der zur Untersuchung verwandten Metalle eine entscheidende Rolle. Es ist bekannt, daß durch einen Fremdmetallzusatz, der sich in Nickel atomar löst, die Curietemperatur geändert wird. Daher ergibt jede nicht vollständig gleichmäßige Verteilung des Zusatzmetalles eine Probe, in der einzelne Bereiche verschiedene Curiepunkte haben, wodurch ein ausgedehnter Bereich für den Übergang vom Paramagnetismus zum Ferromagnetismus vorgetäuscht wird.

1) B. Svensson, Ann. d. Phys. [5] **22**. S. 97. 1935; **25**. S. 263. 1936; W. Gerlach, H. Bittel u. S. Velayos, Münchner Ber. 1936. S. 81; H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. **49**. S. 671. 1937.

2) A. Kussmann u. A. Schulze, Phys. Ztschr. **38**. S. 42. 1937.

Tabelle 1  
Curiepunkt von Carbonyl-Nickel

Method	Definition	Curietemp. in °C	Literatur
Spezifische Wärme	$(Cp)_{\max}$	353	E. Ahrens, Ann. d. Phys. [5] 21. S. 169. 1934
Elektr. Widerstand	$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\max}$	$353 \pm 1$	
Sättigungs- magnetisierung	$\left \frac{dJ_{\infty}}{dt}\right _{\max}$	354,5	G. Scharff, Ann. d. Phys. [5] 25. S. 223. 1936
wahre Magnetisierung	$\left(\frac{dJ}{dH}\right)_{\max}$	354	
Elektr. Widerstand	$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\max}$	353,8 354,9	W. Gerlach, H. Bittel u. S. Velayos, Münchner Ber. 1936, S. 81
Thermokraft	$\left(\frac{d^2E}{dt^2}\right)_{\max}$	354	A. Hammer, Ann. d. Phys. [5] 30. S. 728. 1937
Anfangspermeabilität	$\mu_0 \rightarrow 0$	354	Verf.

Die beobachteten Widerstandswerte ermöglichen gleichzeitig, eine Aussage über die Reinheit der Probe zu machen. Bevor auf den Verlauf der Widerstandskurve am Curiepunkt eingegangen wird, sollen daher die Widerstandswerte unserer Nickelproben angegeben und mit den Werten von Svensson, Potter sowie Kussmann u. Schulze verglichen werden. Zum Vergleich werden daneben die für das reinste Nickel berechneten Werte herangezogen.

#### Der elektrische Widerstand von reinstem Nickel

Für die hier in Frage kommende Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ist es nicht notwendig, Absolutwerte des spezifischen Widerstandes zu bestimmen, die wegen den in das Ergebnis eingehenden Dimensionen der Probe mit viel größerer Ungenauigkeit behaftet sind, als die beobachteten Widerstandswerte. Man wird daher den Widerstand einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchen und daraus das von der Gestalt der Probe unabhängige Widerstandsverhältnis  $r = \frac{R}{R_0}$  ( $R_0$  = Widerstand bei 0°C) für jede Temperatur berechnen.

Abb. 1 (Kurve a) und Tab. 2 zeigen für das von uns untersuchte Carbonyl-Nickel die  $r$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur;

in Kurve *b* ist der Temperaturkoeffizient  $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dt} = \frac{dr}{dt}$  dargestellt. Der Widerstand nimmt mit wachsender Temperatur beschleunigt zu bis zu einem Wendepunkt bei 354° C; von hier aus läuft die Kurve

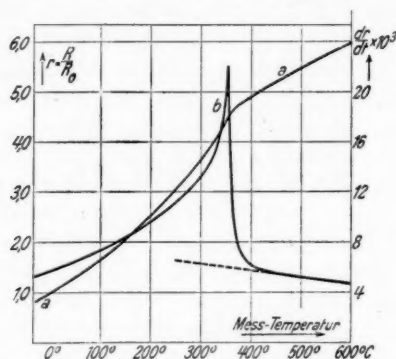


Abb. 1. Widerstandsverhältnis (a) und Temperaturkoeffizient (b) von Nickel

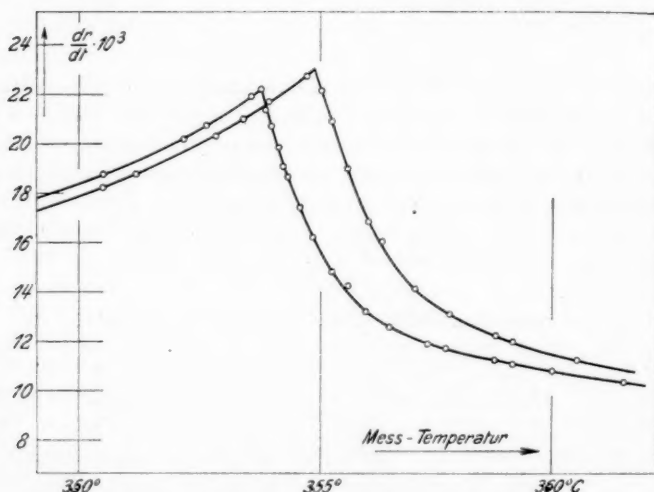


Abb. 2. Temperaturkoeffizient in der Umgebung der Curietemperatur (2 verschiedene Proben in verschiedenen Meßanordnungen)

in einen nur annähernd geradlinigen Teil ein, der bei etwa 450° beginnt. Die Einzelheiten dieser Anomalie der Widerstandskurve sollen im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Im Bereich von 450° bis 600° zeigt die Kurve eine schwache Krümmung konkav



nach unten<sup>1)</sup>. Der Temperaturkoeffizient (Abb. 1; Kurve b) stellt sich in diesem Temperaturbereich als gerade, jedoch nicht horizontale Linie dar. Das nichtferromagnetische Nickel zeigt demnach denselben Verlauf wie die ihm im periodischen System verwandten Metalle Palladium und Platin: Bezieht man auf gleiche Widerstandswerte bei 0° C, so stimmen die Werte für Nickel und Palladium innerhalb 3% überein<sup>2)</sup>.

Die beobachteten Werte des Widerstandsverhältnisses  $r$  gestatten eine Aussage über die Reinheit der Probe zu machen (für Temperaturen über 0° C nimmt  $r$  mit zunehmender Reinheit zu). Außerdem kann man prüfen, ob die beobachteten  $r$ -Werte sich mittels der Matthiessenschen Regel auf zuverlässige Werte anderer Beobachter reduzieren lassen und damit gegebenenfalls mangelhafte Messung in irgendeinem Temperaturgebiet aufdecken.

Für Nickel ist die Matthiessensche Regel erfüllt: sowohl Verunreinigung als auch eine vorhandene Kaltbearbeitung erhöhen den Widerstand um einen temperaturunabhängigen Betrag<sup>3)</sup>. Dieser Zusatzwiderstand ist, sofern man sehr starke Verunreinigungen ausschließt (Zusatzwiderstand kleiner als 30% des Widerstands bei 0° C) für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Curiepunkts gleich groß. In unmittelbarer Umgebung der Curietemperatur versagt die Matthiessensche Regel, falls der Zusatzwiderstand durch Fremdmetailatome verursacht wird<sup>4)</sup>. Das Fremdmetall verschiebt nämlich den Curiepunkt und damit die Anomalie der Widerstandskurve zu einer anderen Temperatur, während bei Addition eines Zusatzwiderstandes die berechnete Anomalie bei derselben Temperatur bleibt.

Für die Berechnung der  $r$ -Werte des reinen Metalls aus den an einer unreinen Probe beobachteten Werten ergibt die Matthiessensche Regel die Nernstsche Beziehung:

$$r_{\text{rein}} = \frac{r - \lambda}{1 - \lambda}$$

wo  $\lambda$  der temperaturunabhängige Zusatzwiderstand in Einheiten des bei 0° C gemessenen Widerstands der unreinen Probe ist.

Tab. 2 gibt nach Meissner<sup>5)</sup> „die besten zur Zeit bekannten Werte von  $r$  für reines Nickel“, die aus Beobachtungen von Holborn

1) W. Gerlach, H. Bittel, S. Velayos, Münchner Ber. 1936. S. 81; H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. 49. S. 671. 1937.

2) W. Gerlach, H. Bittel, S. Velayos, Münchner Ber. 1936. S. 81.

3) W. Gerlach, H. Bittel, S. Velayos, Münchner Ber. 1936. S. 81; H. Bittel, Ann. d. Phys. [5] 31. S. 219; 32. S. 608. 1938.

4) Durch Kaltbearbeitung wird die Curietemperatur nicht geändert: E. Englert, Ztschr. f. Phys. 97. S. 94. 1935.

5) W. Meissner, Handb. d. Exp.-Phys. Bd. 11, S. 56.

und Meissner berechnet sind. Der zur Berechnung verwendete Wert von  $\lambda$  ist der *unmittelbar beobachtete* Restwiderstand bei tiefster Temperatur. *Diese  $r$ -Werte sind demnach für Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  Höchstwerte, die sich auf ideal reines Nickel beziehen und nicht überschritten werden können.*

Die von uns beobachteten Werte sind um weniger als 1% kleiner und lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit auf diese Bestwerte reduzieren. Der sehr kleine Zusatzwiderstand unserer Proben beträgt  $\lambda = 0,70\%$ . In Erweiterung der von Meissner angegebenen Werte ergeben sich damit aus unseren Messungen die Widerstandswerte für reinstes Nickel bis  $600^\circ\text{C}$  (eingerahmter Teil der Tabelle).

In Tab. 2 sind außerdem die Widerstandswerte angegeben, die Svensson und Potter an den Proben beobachtet haben, mit denen sie den Verlauf der Widerstandskurve in der Umgebung der Curie-temperatur untersucht haben. Svenssons Werte sind wesentlich kleiner als die Meissnerschen Höchstwerte. Wir haben aus dem Unterschied für die einzelnen Temperaturen die Zusatzwiderstände  $\lambda$  berechnet. Diese sind *nicht* temperaturunabhängig, sondern schwanken zwischen  $\lambda_{\max} = 13\%$  (für  $200^\circ\text{C}$ ) und  $\lambda_{\min} = 5,5\%$  (für  $100^\circ\text{C}$ ), weshalb sich keine befriedigenden Werte für  $r_{\text{rein}}$  berechnen lassen. In der Tabelle sind die Werte angegeben, die sich mit dem Mittelwert  $\lambda = 9,0\%$  ergeben. Die von Svensson angegebenen Widerstandswerte deuten demnach auf eine unreine Probe hin und zeigen darüber hinaus sehr unregelmäßige Schwankungen der Meßwerte.

Tabelle 2

Widerstandsverhältnis von Nickel

Temp. in $^\circ\text{C}$	Svensson		Potter		Verf.		Meissner
	beob.	ber. $\lambda = 0,090$	beob.	ber. $\lambda = -0,015$	beob.	ber. $\lambda = 0,007$	
100	1,64	1,70	1,681	1,672	1,670	1,674	1,677
200	2,34	2,47	2,574	2,550	2,534	2,544	2,542
300	3,38	3,62	3,757	3,715	3,663	3,682	3,679
350	—	—	4,492	4,439	4,421	4,445	—
400	4,62	4,98	4,989	4,930	4,912	4,940	4,942
500	5,19	5,61	5,560	5,495	5,476	5,508	—
600	—	—	6,057	5,985	5,973	6,010	—

Potter hat Widerstandswerte beobachtet, die entgegen jeder Erklärungsmöglichkeit größer sind als die Meissnerschen Höchstwerte. Wir haben formal eine Reduktion mit *negativem*  $\lambda$  versucht. Hier zeigen die  $\lambda$ -Werte ebenfalls Temperaturabhängigkeit ( $\lambda_{\max} = -2,8\%$  für  $300^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\min} = -0,59\%$  für  $100^\circ\text{C}$ ), so daß die

mit dem Mittel  $\lambda = -1,5\%$  berechneten Werte  $r_{\text{rein}}$  um die Meissner-schen Werte streuen.

Kussmann und Schulze beobachten bei  $350^\circ\text{C}$  für das Widerstandsverhältnis der beiden für die Untersuchung des Verhaltens am Curiepunkt benutzten Nickelproben die Werte 3,43 bzw. 3,66, während für dieselbe Temperatur der Höchstwert  $r_{\text{rein}} = 4,44$  beträgt (Tab. 2). Die beiden Nickelsorten zeigen demnach einen Zusatzwiderstand  $\lambda = 29,4$  bzw.  $22,6\%$ , was auf den großen, von Kussmann und Schulze angegebenen Fremdmetallzusatz hindeutet.

#### Die Widerstandskurve in der Umgebung der Curietemperatur

Nach früheren Beobachtungen an Nickel<sup>1)</sup> glaubte man, daß die Widerstandstemperaturkurve nach immer steiler werdendem Anstieg mit einem Knick bei der Curietemperatur plötzlich in einen vollständig geradlinigen Verlauf, der den Widerstand bis zu den höchsten Temperaturen wiedergibt, übergehe. In der Darstellung des Temperaturkoeffizienten (vgl. Abb. 1, Kurve *b*) würde dies bedeuten, daß diese Kurve nach immer steilerem Anstieg plötzlich abbricht und bei derselben Temperatur mit einem tieferen Wert wieder einsetzt, der bis zu den höchsten Temperaturen konstant bleibt.

Bei unseren Messungen zeigte sich stets, und das haben auch andere Beobachter bestätigt<sup>2)</sup>, ein allmähliches Einlaufen in den nur noch sehr schwach gekrümmten Kurventeil, so daß, wie Svensson schreibt, „die Kurve über dem Curiepunkt noch gebogen ist und erst einige Zehnergrade höher einen geradlinigen<sup>3)</sup> Verlauf zeigt“. Das Vorhandensein dieses Übergangsgebiets bringt es mit sich, daß, falls eine Unstetigkeit des Temperaturkoeffizienten überhaupt existiert, diese kleiner ist, da ein Teil der gesamten Änderung des Temperaturkoeffizienten und damit auch des Umwandlungsvorgangs<sup>4)</sup> auf das Übergangsgebiet entfällt.

Wir haben an 2 Proben Carbonsnickel (Draht 0,4 bzw. 0,2 mm Durchmesser) den Temperaturkoeffizient in der Umgebung des Curiepunkts gemessen (Abb. 2), wobei vor allem darauf geachtet wurde, daß die verwendeten Temperaturintervalle nur  $0,1-0,5^\circ$  betragen. Die Widerstandsmessung erfolgte grundsätzlich bei stationärer Temperatur.

1) Z. B. B. Cabrera u. J. Torroja, Trabajos del Lab. de Fisicas No. 16 (1918).

2) B. Svensson, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 97. 1935; H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. 49. S. 671. 1937; A. Kussmann u. A. Schulze, Phys. Ztschr. 38. S. 42. 1937.

3) Daß dies nicht ganz richtig ist vgl. oben!

4) Vgl. auch W. Gerlach, Honda-Festschrift 1936. S. 248.

Durch diese Maßnahme wird ebenso wie durch eine kleine Ausdehnung der Probe im Verhältnis zur Größe des Ofens ein Temperaturgradient, der einen allmählichen Abfall vortäuschen würde, vermieden. Die beiden Proben wurden in verschiedenen Apparaturen gemessen, die sich bezüglich der Probenanordnung und des Temperaturausgleichs grundlegend unterscheiden.

Die beobachteten Kurven (Abb. 2) zeigen vollständig gleichen Verlauf mit scharf ausgeprägtem Maximum und steilem Abfall (man beachte den großen Maßstab der Temperaturabszisse); sie sind lediglich in Richtung der Temperaturachse um  $1,1^{\circ}$  gegeneinander verschoben. Dieser Unterschied ist auf kleine Verschiedenheit der beiden Drahtsorten zurückzuführen. *Die Abnahme des Temperaturkoeffizienten erfolgt sehr steil, jedoch nicht nachweisbar unstetig.* Falls eine kleine Unstetigkeit vorhanden ist, ist diese kleiner als  $1 \cdot 10^{-3}$ , was im Verhältnis zum Gesamtabfall ( $23 \cdot 10^{-3} \rightarrow 5 \cdot 10^{-3}$ ; Abb. 1, Kurve b) sehr gering ist. Insbesondere ist eine so kleine Änderung der Tangentenrichtung (ungefähr 1 Bogengrad) in einer hinreichend großen Darstellung der Widerstandstemperaturkurve nicht als Knick zu erkennen. Die anfänglich sehr starke Abnahme des Temperaturkoeffizienten (innerhalb von  $3^{\circ}$  auf die Hälfte) erweckt bei einer Darstellung im kleineren Maßstab (Svensson, Potter) den Eindruck einer unstetigen Änderung der Tangentenrichtung, so daß die Kurve einen Knick aufweist.

Die Widerstandskurve von reinem Nickel weist also in dem fraglichen Temperaturbereich einen sehr ausgeprägten Wendepunkt auf. Die Temperatur der dadurch hervorgerufenen sehr scharfen Spitze der Temperaturkoeffizientkurve (Abb. 2) läßt sich genau bestimmen und ist, wie oben gezeigt wurde, mit der aus anderen Beobachtungen ermittelten Curietemperatur in Übereinstimmung.

Im Fall von Nickel mit einem Zusatz von 1 bzw. 2% Chrom haben wir (Tab. 3) die elektrische und magnetische Bestimmung des

Tabelle 3

Methode	Definition	Curietemperatur $^{\circ}\text{C}$	
		Ni + 1% Cr	Ni + 2% Cr
Sättigungsmagnetisierung . .	$\left  \frac{dJ_{\infty}}{dt} \right _{\max}$	308	252
Elektrischer Widerstand . .	$\left( \frac{dR}{dt} \right)_{\max}$	$302 \pm 5$	$248 \pm 5$
Thermokraft . . . . .	$\left( \frac{d^2E}{dt^2} \right)_{\max}$	310	254

Curiepunkts ebenfalls durchgeführt. Die Werte aus der Thermokraft sind von Foster<sup>1)</sup> beobachtet worden.

Neben der großen Unsicherheit der Curietemperatur aus der Widerstandsmessung fällt hier auf, daß diese Werte, wie das auch Kussmann und Schulze finden, tiefer liegen als der magnetisch bestimmte Curiepunkt. Allerdings übersteigt dieser Unterschied bei unseren Beobachtungen die Meßgenauigkeit nicht merklich.

Durch den Zusatz des Fremdmetalls wird der Widerstand um einen temperaturunabhängigen Anteil erhöht (1% Cr erhöht den spez. Widerstand bei 0° C auf den 3fachen Wert), gleichzeitig nimmt die durch die spontane Magnetisierung verursachte Anomalie ab. Diese beiden Umstände bewirken, daß die Anomalie der Widerstandskurve mit zunehmendem Fremdmetallgehalt verhältnismäßig immer weniger hervortritt<sup>2)</sup> und die Bestimmung ihrer Lage zunehmend unsicher wird. Schließlich kann es auch sein, daß die Fremdatome ungleichmäßig verteilt sind, so daß Bereiche mit niedriger und solche mit hoher Fremdmetallkonzentration und entsprechend mit hoher bzw. niedriger Curietemperatur vorhanden sind. Die Probe stellt dann ein heterogenes Gemenge aus Bestandteilen mit verschiedenen Curiepunkten dar.

Abb. 3 veranschaulicht die Verhältnisse, die bei einem derartigen Gemenge zu erwarten sind. Es ist dabei vorausgesetzt, daß eine Probe aus 5 volumengleichen Teilen mit den Curietemperaturen  $\theta_1 \dots \theta_v$  besteht. Jede Komponente zeige in bezug auf ihren Curiepunkt denselben Verlauf der Anfangspermeabilität und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands (für I und V gestrichelt eingezeichnet; die Kurven sind Beobachtungen an reinem Ni). Es ist dabei nicht berücksichtigt, daß mit zunehmender Curietemperatur, d. h. abnehmendem Fremdmetallgehalt, gleichzeitig die Höchstwerte für Anfangspermeabilität und Temperaturkoeffizient zunehmen. Diese kleine Änderung ist für das prinzipielle Ergebnis ohne Bedeutung.

Die zu beobachtende Anfangspermeabilität der Probe ergibt als Mittelwert aus den 5 Kurven die ausgezogene Linie in Abb. 3 oben. Aus dieser Kurve würde man auf einen Curiepunkt schließen, der nahe gleich der höchsten vorkommenden Curietemperatur  $\theta_v$  ist. Ebenso ergibt sich der Temperaturkoeffizient des heterogenen Gemenges nach Lichtenacker durch Mittelwertbildung aus den 5 Einzelkurven. Das Maximum des berechneten Temperaturkoeffizienten

1) A. W. Foster, Phil. Mag. 18. S. 470. 1934.

2) Es ist auffallend, daß Svensson an seinem stark verunreinigten Ni eine sehr ausgeprägte Anomalie der Widerstandskurve beobachtet.

(ausgezogene Kurve in Abb. 3 unten) liegt nahe bei der tiefsten Curie-temperatur  $\Theta_1$ . Der an einem Gemenge magnetisch bestimmte Curiepunkt entspricht also ungefähr der höchsten, der elektrisch bestimmte Curiepunkt der tiefsten in dem Gemenge vorkommenden Curie-temperatur.

Eine Verschiedenheit der elektrisch bzw. magnetisch bestimmten Curiepunkte, wie sie Abb. 3 wiedergibt, haben Kussmann und Schulze an unreinem Nickel sowie an Nickellegierungen beobachtet<sup>1)</sup>.

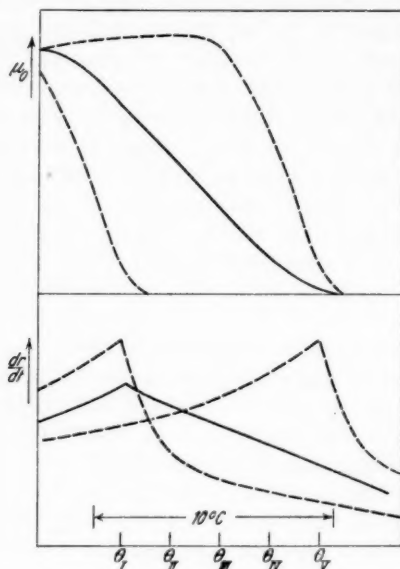


Abb. 3

Dieser Unterschied ist jedoch nur bei inhomogenen Proben zu erwarten, wo die Bestimmung einer eindeutigen Curietemperatur mit magnetischen Methoden ebenso wenig eine physikalisch sinnvolle Größe liefert wie durch Widerstandsmessung. In allen Fällen, in denen ein eindeutiger Curiepunkt existiert, liefert die magnetische und elektrische Messung denselben Wert. Der Vergleich der beiden Meßergebnisse kann unmittelbar dazu benutzt werden, um zu entscheiden, ob ein Material homogen ist, d. h. einen bestimmten Curiepunkt hat oder nicht.

1) Vgl. auch das gleiche Ergebnis bei A. Michels, A. Jaspers, J. de Boer u. J. Stryland, Physica 4. S. 1007. 1937, für die Legierung 70 Ni 30 Cu.

#### Zusammenfassung

Es wird die Frage geprüft, ob aus der Anomalie des elektrischen Widerstands die Curietemperatur von Nickel bestimmt werden kann. Die Reinheit der Probe und die Zuverlässigkeit einzelner Meßergebnisse wird durch die Absolutwerte des Widerstandsverhältnisses geprüft. Es werden Werte des Widerstands für idealreines Nickel berechnet. Über das Verhalten in der Umgebung der Curietemperatur wurde festgestellt:

1. Die Anomalie der Widerstandstemperaturkurve zeigt einen ausgeprägten Wendepunkt, d. h. der Temperaturkoeffizient weist ein spitzen Maximum auf. Eine unstetige Änderung der Tangentenrichtung — ein „Knick“ — der Widerstandskurve kann nicht nachgewiesen werden.

2. Dieses Maximum des Temperaturkoeffizienten fällt für reinstes Nickel mit der aus anderen Erscheinungen ermittelten Curietemperatur zusammen und kann daher zur genauen Bestimmung des Curiepunkts benutzt werden.

3. Bei unreinem Nickel bzw. Nickellegierungen mit inhomogener Verteilung der Fremdatome liegt das Maximum des Temperaturkoeffizienten bei tieferer Temperatur als der magnetisch bestimmte Curiepunkt.

München, Physikal. Institut der Universität; 13. August 1938.

(Eingegangen 15. August 1938)



## Zur Theorie der idealen Magnetisierungskurve

Von Fritz Sauter

Es ist allgemein bekannt, daß Herr Geheimrat Sommerfeld eine besondere Vorliebe für physikalische Probleme hat, die sich auf Grund einer bestimmten modellmäßigen Vorstellung völlig streng — und sei es auch mit den schwierigsten mathematischen Hilfsmitteln — durchrechnen lassen. Seine Arbeiten über die Metallelektronen und das Röntgenbremsspektrum sind nur zwei der vielen Beispiele für diese Behauptung. Im Rahmen der vorliegenden Festschrift erscheint es daher nicht unangebracht, Herrn Sommerfeld eine Untersuchung zu widmen, die ein weitgehend streng durchrechnbares, wellenmechanisches Modell eines ferromagnetischen Körpers zum Gegenstand hat.

Zum besseren Verständnis des folgenden ist es notwendig, einen kurzen Blick auf die vorhandenen Rechnungen zur Theorie des Ferromagnetismus zu werfen. Seine Deutung durch Heisenberg<sup>1)</sup> beruht in dem Hinweis auf die Tatsache, daß ein in einem Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  befindlicher Ferromagnet neben seiner magnetischen Einstellungsenergie  $E_m$ <sup>2)</sup> noch eine zusätzliche innere Energie  $E_i$  besitzt. Diese auf dem „Elektronenaustausch“ beruhende Energie wirkt im Sinne einer zusätzlichen Parallelorientierung der Elektronenspins untereinander, sofern eine bestimmte, für diese Energie charakteristische Größe, das sogenannte Austauschintegral  $A$ , positiv ist. Die Berechnung dieser inneren Energie für die einzelnen Zustände ist eine der Hauptaufgaben bei der theoretischen Behandlung des Ferromagnetismus.

Die Lösung dieser Hauptaufgabe auf Grund der Wellenmechanik führt nach Bloch und Bethe<sup>3)</sup> bereits im einfachsten Fall einer

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 49. S. 619. 1928.

2) Bezeichnet man mit  $\mathfrak{M}$  das magnetische Moment des ganzen Ferromagneten, mit  $\mathfrak{s}$  seinen Gesamtspin, dessen Komponente in der Feldrichtung gleich  $m$ , sei, und bedeutet  $\mu$  das Bohrsche Magneton, so wird die magnetische Einstellungsenergie  $E_m$  gegeben durch

$$E_m = - (\mathfrak{M} \mathfrak{H}) = - 2 \mu (\mathfrak{s} \mathfrak{H}) = - 2 \mu m H.$$

3) F. Bloch, Ztschr. f. Phys. 61. S. 206. 1930; H. Bethe, Ztschr. f. Phys. 71. S. 205. 1931; auch A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2 Kap. 3, insbesondere III. A.



linearen Kette zu so verwickelten Resultaten, daß für die Weiterrechnung damit relativ wenig gewonnen ist. Man muß daher versuchen, die wahren Energiewerte durch andere zu ersetzen, die für die Weiterrechnung geeigneter sind.

So ersetzt Heisenberg die

$$(1) \quad g_s = \left( \frac{N}{2} - s \right) - \left( \frac{N}{2} - s - 1 \right) = \left( \frac{N+1}{2} - s \right) \frac{2s+1}{N+1}$$

Energiewerte, die zu Zuständen mit dem Gesamtspin  $s$  gehören, durch ihren Mittelwert

$$(2) \quad \bar{E}_s' = \frac{A\zeta}{N-1} \left\{ \frac{N}{2} \left( \frac{N}{2} + 1 \right) - s(s+1) \right\},$$

der sich in relativ einfacher Weise sauber aus dem wellenmechanischen Störungsverfahren ergibt; dabei bedeutet  $N$  die Gesamtzahl der Teilchen und  $\zeta$  die Zahl der unmittelbaren Nachbarn eines herausgegriffenen Atoms. Die wahren Energiewerte gruppieren sich um diesen Mittelwert mit einer mittleren Schwankung von der Größenordnung  $\bar{E}_s'/\sqrt{N}$ , wenn  $N > s \gg 1$ . Heisenberg trug auch dieser mittleren Schwankung Rechnung durch die Annahme, daß sich die wahren Energiewerte um ihren Mittelwert nach einer Gauss'schen Fehlerkurve mit dieser Streuung verteilen; doch hat diese zusätzliche Annahme keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat. Bloch und Bethe, sowie Epstein<sup>1)</sup> und andere haben dann versucht, diesen Heisenbergschen Ansatz durch eine genauere Berücksichtigung besonders der tieferen Energieniveaus zu verbessern. Man darf jedoch nicht übersehen, daß auch alle diese Arbeiten nicht mit den genauen Energiewerten, sondern stets mit Näherungswerten operieren, wobei nicht einmal immer die Zahl der Ersatzniveaus mit der richtigen Anzahl der Zustände übereinstimmt.

Es erhebt sich die Frage, wie weit man von den richtigen Energiewerten abweichen darf, ohne das Resultat wesentlich zu ändern. Mit dieser Frage aufs engste verknüpft ist das Problem, wie die einzelnen Energieterme eines Modells überhaupt liegen müssen, damit dieses Modell richtigen Ferromagnetismus zeigt. Wenn mir auch keine Lösung dieses Problems gelungen ist, so zeigten doch die diesbezüglichen Versuche, daß unter allen Umständen bei vereinfachenden Veränderungen in der Struktur eines Termsystems äußerste Vorsicht am Platze ist.

So gibt z. B. das streng durchrechenbare Isingsche Modell<sup>2)</sup> für die lineare Kette ein magnetisches und thermisches Verhalten, das für  $kT \gg A$

1) P. S. Epstein, Phys. Rev. **41**. S. 91. 1932.

2) E. Ising, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 253. 1925. Ising nimmt an, daß die inneren Richtkräfte zwischen den einzelnen Elementarmagneten mit der Entfernung so rasch abklingen, daß sich in erster Näherung nur benachbarte Atome beeinflussen. Für alle Paare von benachbarten Elementarmagneten, deren magnetische Momente entgegengesetzt gerichtet sind, wird ein zusätzlicher Energiebeitrag von der Größe  $A > 0$  in Rechnung gesetzt, während Nachbarn mit parallelgerichteten Momenten keinen Beitrag zu  $E_i$  ergeben.

als paramagnetisch, für  $kT \ll A$  als ferromagnetisch bezeichnet werden kann; doch besitzt dieses Modell keinen scharfen Curiepunkt, sondern zeigt ein allmähliches Übergehen von dem einen Zustand in den andern. Ersetzt man aber die Energiewerte durch ihre Mittelwerte  $\bar{E}_i'$ , für die sich auch im allgemeinen Fall beim Isingschen Modell die Formel (2) ergibt, so lassen sich, wie unten gezeigt wird, die Rechnungen ebenfalls streng durchführen. Man erhält aber dann einen relativ scharfen Curiepunkt  $\Theta$ , indem der Übergang zwischen den beiden magnetischen Zuständen in einem Temperaturintervall von der Größe  $\Theta/\sqrt{N}$  erfolgt.

Bevor somit die Frage nach der Bedeutung gewisser Veränderungen im System der  $E_i$  für das Resultat nicht beantwortet ist, können die vorhandenen wellenmechanischen Theorien des Ferromagnetismus nur als die Durchrechnung spezieller Modelle angesehen werden, ohne daß die Frage bisher mit Sicherheit entschieden ist, wie weit diese einzelnen Modelle als Abbilder der Wirklichkeit betrachtet werden können. Wenn es sich aber nur darum handelt, bestimmte Modelle durchzurechnen, die ferromagnetisches Verhalten zeigen, dann wird man mit Vorteil ein solches Modell wählen, das sich möglichst geschlossen durchrechnen läßt.

Ein solches Modell erhält man, wenn man die wahren Energiewerte  $E_i$  durch ihre Mittelwerte  $\bar{E}_i'$ , gegeben durch (2), ersetzt und diesen Mittelwerten das statistische Gewicht  $g_i$  nach (1) zuschreibt. Es handelt sich also im wesentlichen um das Heisenbergsche Modell, jedoch ohne Berücksichtigung der Streuung der Terme um ihre Mittelwerte. Wie im folgenden gezeigt wird, führt dieses Modell — außer in einem sehr schmalen Gebiet um den Curiepunkt  $\Theta$  von der Breite  $\Theta/\sqrt{N}$  — genau auf die Formeln der klassischen Theorie von Weiß, sofern man das Austauschintegral  $A$  der Heisenbergschen Theorie in geeigneter Weise in Zusammenhang bringt mit dem Faktor  $f$  des inneren Weißschen Feldes.

Es ist an dieser Stelle angebracht, ganz kurz auf die Theorie von Weiß einzugehen. Der beim Ferromagnetismus auftretenden, zusätzlichen Richtkraft zwischen den einzelnen Elementarmagneten trägt Weiß dadurch Rechnung, daß er diese Magnete im Metall zunächst als paramagnetisches Gas behandelt und nachträglich in der Langevinschen Formel für das resultierende mittlere magnetische Moment  $\mathbf{M}$  das Magnetfeld  $H$  durch ein wirksames Feld  $H_W = H + f\mathbf{M}$  ersetzt<sup>1)</sup>. Das Ergebnis im Falle, daß die Elementar-

1) Das magnetische Moment  $\mathbf{M}$  wird hier nicht auf den Kubikzentimeter, sondern auf das ganze Metallstück bezogen; daher ist  $f$  im Verhältnis  $n:N$  kleiner als der von Weiß eingeführte Faktor des inneren Feldes, wenn  $n$  und  $N$  die Teilchenzahlen im Kubikzentimeter und im ganzen Metall darstellen.

magnete mit den Elektronenspins identisch sind, ist die transzendente Gleichung

$$(3) \quad \mathbf{M} = N \mu \operatorname{tgh} \frac{\mu (H + f \mathbf{M})}{k T},$$

die in bekannter Weise graphisch gelöst werden kann. Für den Curiepunkt ergibt sich daraus der scharfe Wert

$$(4) \quad \Theta = \frac{f \mu^2 N}{k}.$$

Nun ist es bis zu einem gewissen Maß unbefriedigend, daß der Ansatz  $H_w = H + f \mathbf{M}$  mit dem mittleren magnetischen Moment erst nachträglich eingeführt wird, d. h. nach der Mittelwertbildung über die möglichen Zustände mit verschiedenen Momentwerten  $\mathfrak{M}$ . Es erscheint sinngemäßer, bereits vor dem Mittelungsprozeß für jeden einzelnen Zustand ein individuelles wirksames Feld einzuführen, das jetzt natürlich in der Vektorform  $\mathfrak{H}_w = \mathfrak{H} + f \mathfrak{M}$  anzusetzen ist. Nun kommt es für die Mittelwertbildung auf Grund der Zustandssumme vornehmlich auf die Energie der einzelnen Zustände an. Als solche ist dann nicht die rein magnetische Energie  $-(\mathfrak{M} \mathfrak{H})$  einzusetzen, sondern eine Gesamtenergie

$$(5) \quad E = -(\mathfrak{M} \mathfrak{H}) - \frac{f \mathfrak{M}^2}{2},$$

so daß als innere Energie der Ausdruck

$$(6) \quad E_i = -\frac{f \mathfrak{M}^2}{2} = -2 f \mu^2 s^2 = -2 f \mu^2 s(s+1)$$

zu bezeichnen ist. Dabei wurde, entsprechend den allgemeinen Regeln der Quantenmechanik, für das Drehimpulsquadrat  $s^2$  der Betrag  $s(s+1)$  gesetzt.

Vergleicht man nun den eben gewonnenen Ausdruck (6) mit Formel (2), so erkennt man, daß beide Ausdrücke, bis auf eine belanglose additive Konstante, die gleiche  $s$ -Abhängigkeit zeigen und ineinander übergehen, wenn

$$(7) \quad 2 f \mu^2 = \frac{A \zeta}{N-1} \approx \frac{A \zeta}{N} \quad \text{oder} \quad \frac{A \zeta}{2} \approx f \mu^2 N = k \Theta$$

gesetzt wird. Das eben beschriebene Modell führt somit auf eine modifizierte klassische Theorie, bei welcher der Weißsche Ansatz für das wirksame Feld bereits in den Energien der einzelnen Zustände berücksichtigt ist. Da es übrigens für das Resultat auf die spezielle Schreibweise und Normierung der Energiewerte nicht ankommt, jedoch eine jederzeitige Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse mit dem klassischen Formalismus erwünscht ist, soll im folgenden die Schreibweise (6) an Stelle von (2) benutzt werden.

Der Ausgangspunkt für jede theoretische Behandlung des Ferromagnetismus ist die Zustandssumme

$$Z = \sum e^{-\frac{E_j}{kT}},$$

summiert über alle Zustände  $j$ , aus der man durch logarithmische Differentiation nach  $\frac{-1}{kT}$ , bzw. nach  $\frac{H}{kT}$  die mittlere Energie  $\bar{E}$ , bzw. das mittlere magnetische Moment  $\bar{M}$  erhält. Mit den Abkürzungen

$$(8) \quad \frac{\mu H}{kT} = \alpha, \quad \frac{2f\mu^2}{kT} = \frac{2}{N} \frac{\Theta}{T} = \beta$$

nimmt die Zustandssumme für das oben beschriebene Modell die Form an

$$(9) \quad Z = \sum_{s=\{0, 1/2\}}^{N/2} \sum_{m_s=-s}^{+s} g_s e^{2\alpha m_s + \beta s(s+1)},$$

wobei  $g_s$  durch (1) gegeben ist; dabei läuft die  $s$ -Summe von 0 oder  $1/2$  bis  $N/2$ , je nachdem ob  $N$  gerade oder ungerade ist. Die Summation über  $m_s$  läßt sich elementar ausführen, worauf die Summe über  $s$  durch Zusammenziehen der beiden Glieder im Zähler des Ausdrucks mit  $\alpha$  in eine solche von  $-\frac{N}{2} - 1$  bis  $\frac{N}{2}$  umgewandelt werden kann:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} Z &= \sum_{s=\{0, 1/2\}}^{N/2} g_s e^{\beta s(s+1)} \cdot \frac{e^{\alpha(2s+1)} - e^{-\alpha(2s+1)}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \alpha} \sum_{s=-\frac{N}{2}-1}^{+\frac{N}{2}} \left( \frac{N+1}{2} - s \right) \frac{2s+1}{N+1} e^{\beta s(s+1) + \alpha(2s+1)}. \end{aligned} \right.$$

Der hier die Aufsummierung störende Faktor  $e^{\beta s(s+1)}$  läßt sich durch

Multiplikation des Summanden mit  $1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \left[ x - V\beta \left( s + \frac{1}{2} \right) \right]^2 dx$

beseitigen, ferner der Faktor  $2s+1$  durch eine Hilfsdifferentiation nach  $\alpha$ . Man erhält so:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\frac{\beta}{4}}}{2(N+1) \sinh \alpha} \sum_{s=-\frac{N}{2}-1}^{+\frac{N}{2}} \left( \frac{N+1}{2} - s \right) \frac{d e^{\alpha(2s+1)}}{d \alpha} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2 + x V\beta(2s+1)} dx \\ &= \frac{2^N e^{-\frac{\beta}{4}}}{(N+1) \sinh \alpha} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} [\cosh(\alpha + x V\beta)]^{N+1} dx, \end{aligned} \right.$$

oder nach Ausführung der Differentiation:

$$(12) \quad Z = \frac{2^N e^{-\frac{\beta}{4}}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} [\cosh(\alpha + x\sqrt{\beta})]^N \frac{\sinh(\alpha + x\sqrt{\beta})}{\sinh \alpha} dx,$$

womit die Zustandssumme aufsummiert, bzw. auf ein bestimmtes Integral zurückgeführt ist<sup>1)</sup>.

Zur weiteren Auswertung dieses Integrals ist eine kurze Diskussion des Integranden erforderlich. Wegen der Größe von  $N$  ist  $\beta = \frac{2}{N} \frac{\Theta}{T} \ll 1$  und daher der  $\sinh$ -Bruch im Integranden sehr langsam veränderlich gegenüber den beiden ersten Faktoren, die in der Form

$$(13) \quad y = e^{\Phi(x)} \quad \text{mit} \quad \Phi(x) = -x^2 + N \ln \cosh(\alpha + x\sqrt{\beta})$$

zusammengefaßt werden mögen. Diese Funktion  $y(x)$ , die für große  $|x|$  hinreichend stark gegen 0 geht, besitzt nun, wie gleich gezeigt werden wird, je nach der Größe von  $\alpha$  und  $\beta$ , ein oder zwei Maxima, die wegen  $N \gg 1$  im allgemeinen sehr hoch sind. Es braucht also das Integral nur an den Stellen dieser Maxima ausgewertet zu werden. Wir bestimmen zunächst ihre Lage  $x = \xi$ ; sie ergibt sich aus der Gleichung

$$(14) \quad 0 = \Phi'(\xi) = -2\xi + N\sqrt{\beta} \tanh(\alpha + \xi\sqrt{\beta}),$$

die durch Einführung der Ausdrücke für  $\alpha$  und  $\beta$  die Form annimmt:

$$(15) \quad \xi \sqrt{\frac{2kT}{f}} = N\mu \tanh \frac{\mu}{kT} \left( H + f\xi \sqrt{\frac{2kT}{f}} \right).$$

Diese Gleichung stimmt nun genau mit der Grundgleichung (3) der Theorie von Weiß überein, wenn  $\xi$  durch  $M \sqrt{\frac{f}{2kT}}$  ersetzt wird<sup>2)</sup>. Ihre Lösung ergibt sich daher genau wie dort aus der bekannten graphischen Konstruktion.

1) Als Probe kann man (12) auf den Fall des reinen Paramagnetismus ( $\beta = 0$ ) spezialisieren. Man erhält

$$Z = 2^N [\cosh \alpha]^N \quad \text{und daraus} \quad M = \mu \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha} = N\mu \tanh \alpha,$$

also die bekannte Grundformel der Langevinschen Theorie.

2) Im folgenden soll daher für  $\xi$  auch die Schreibweise

$$(15a) \quad \xi = M_W \sqrt{\frac{f}{2kT}} = \left( \frac{M_W}{\mu} \right) \sqrt{\frac{\Theta}{2NT}}$$

verwendet werden, wobei  $M_W$  den aus der klassischen Theorie von Weiß folgenden Wert der Gesamtmagnetisierung bedeutet, im Gegensatz zu dem aus den vorliegenden Rechnungen resultierenden Wert  $M$ .

Im besonderen bildet der Wert  $T = \Theta$  die Grenze zwischen zwei Gebieten mit prinzipiell verschiedenem Verhalten. Für  $T > \Theta$  gibt es nur ein Extrem (Maximum) bei einem  $\xi$ -Wert, der für nicht zu große Feldstärken ( $\alpha \ll 1$ ) durch den dem Curie-Weißschen Gesetz entsprechenden Ausdruck

$$(16) \quad \xi = \sqrt{\frac{1}{2fkT}} \frac{\Theta}{T - \Theta} H + \dots$$

gegeben wird. Für  $T < \Theta$  existieren bei allen praktisch erreichbaren Feldern drei Extreme, zwei Maxima und dazwischen ein Minimum. Für  $\alpha = 0$  sind die beiden Maxima bei  $+\xi_0$  und  $-\xi_0$  gleich hoch; für alle wesentlich von 0 verschiedenen Feldstärken überwiegt jedoch das Maximum beim positiven  $\xi$ -Wert größenordnungsmäßig. Durch Entwicklung von  $\Phi(\xi)$  nach  $\alpha$  erhält man nämlich

$$\Phi(\xi) = \Phi(\xi_0) + \alpha \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \frac{d\xi}{d\alpha} \right\}_{\alpha=0} + \dots$$

und wegen  $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0$

$$\Phi(\xi) = \Phi(\xi_0) + \alpha N \tanh(\xi_0 \sqrt{\beta}) + \dots = \Phi(\xi_0) \pm \alpha \frac{(\mathbf{M}_W)_{H=0}}{\mu}.$$

Für  $\alpha \gg \frac{\mu}{\mathbf{M}_W}$  ist somit das erste Maximum für den Wert des Integrals allein maßgebend. Da sich für Felder unter einigen 100 Oe die technischen Effekte dominierend dem Verlauf der „idealen“ Magnetisierungskurve überlagern, erübrigt sich die Betrachtung des Falles  $\alpha \ll \frac{\mu}{\mathbf{M}_W}$ .

Im folgenden werden die der Gl. (16) entsprechenden Näherungsformeln für  $\xi$  auch für den Fall  $T < \Theta$  gebraucht. Sie sollen hier für  $\alpha = 0$  angegeben

1) Hier sei nur kurz erwähnt, daß jede Theorie des Ferromagnetismus, die von der Zustandssumme ausgeht, für  $H=0$  verschwindende Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ergibt; denn  $Z$  ist in  $H$  symmetrisch, daher  $\mathbf{M}$  unsymmetrisch. Innerhalb eines schmalen Feldbereiches, dessen Grenze größenordnungsmäßig durch  $\alpha \sim \frac{1}{N}$  gegeben ist, steigt die Magnetisierung enorm rasch bis zur technischen Sättigung an und führt so zu einem Idealwert für die Anfangspermeabilität  $\chi_0 \sim \frac{(N\mu)^2}{kT}$ , also etwa  $N$ -mal so groß wie die paramagnetische Permeabilität. Aber abgesehen davon, daß in diesem Feldgebiet die technischen Effekte dominieren, ist die Aussage der Theorie auch insofern bedeutungslos, als hier die Schwankungen um den Mittelwert  $\mathbf{M}$  selbst von der Größenordnung von  $\mathbf{M}$  sind; es gilt nämlich streng die Beziehung

$$\overline{\Delta \mathbf{M}^2} = (\overline{\mathbf{M}} - \overline{\mathbf{M}})^2 = k T \chi$$

und daher im vorliegenden Fall  $\overline{\Delta \mathbf{M}^2} \sim (N\mu)^2$ .

Für das vorliegende Modell ergibt sich übrigens durch Entwicklung der Zustandssumme (10) nach Potenzen von  $\alpha$  bei Berücksichtigung lediglich der ersten nicht verschwindenden Glieder der folgende Zusammenhang zwischen Anfangspermeabilität  $\chi_0$  und mittlerer Gesamtenergie  $\mathbf{E}$  (bei der oben angegebenen Normierung der Energie):

$$\mathbf{E} = -\frac{3}{2} f k T \chi_0.$$

werden. Ist  $T$  wesentlich kleiner als  $\Theta$ , so ist das Material fast bis zur technischen Sättigung magnetisiert; setzt man für den  $\tanh x$  seine asymptotische Entwicklung ein, so erhält man

$$(17) \quad \xi_0 = \sqrt{\frac{N\Theta}{2T}} \left( 1 - 2e^{-\frac{2\Theta}{T}} + \dots \right).$$

Im Gegensatz dazu erhält man in unmittelbarer Nähe des Curiepunktes ( $\Theta - T \ll \Theta$ ) durch Entwicklung des  $\tanh x$  für kleine  $x$

$$(18) \quad \xi_0 = \sqrt{\frac{3N}{2} \frac{\Theta - T}{\Theta}} \left( 1 + \frac{1}{10} \frac{\Theta - T}{\Theta} + \dots \right)$$

entsprechend dem Verlauf der Kurve der technischen Sättigung als Funktion der Temperatur in der Nähe des Curiepunktes.

Wir gehen nun über zur Auswertung des in (12) enthaltenen Integrals. Dabei ist es angezeigt, den Maximalwert des Integranden (für  $x = \xi$ ) als Faktor vor das Integral zu ziehen:

$$(19) \quad Z = 2^N e^{-\frac{\beta}{4}} e^{\Phi(\xi)} \frac{\sinh(\alpha + \xi V\beta)}{\sinh \alpha} \cdot J,$$

mit

$$J = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\{\Phi(\xi) - \Phi(x)\}} \frac{\sinh(\alpha + x V\beta)}{\sinh(\alpha + \xi V\beta)} dx.$$

Bildet man  $\ln Z$ , da ja für die Anwendungen nur dessen Ableitungen nach  $\alpha$  und  $1/kT$  von Interesse sind, so erkennt man, daß das Glied  $\Phi(\xi)$  wegen des in ihm enthaltenen Faktors  $N$  das Hauptglied darstellt, neben dem die übrigen Glieder im allgemeinen nur die Rolle von Zusatzgliedern bei höheren Näherungen spielen<sup>1)</sup>.

1) Dies ist für den  $\sinh$ -Bruch unmittelbar einleuchtend, zumal er sich im Fall  $T > \Theta$  für  $\alpha \rightarrow 0$  dem endlichen Grenzwert  $\frac{T}{T - \Theta}$  nähert, während für  $T < \Theta$  nur die  $\alpha$ -Werte größer als  $\mu/M_H$  zu berücksichtigen sind. Den Wert des Restintegrals  $J$  kann man in erster Näherung leicht abschätzen, wenn man  $\Phi(x) = \Phi(\xi) + \frac{(x - \xi)^2}{2} \Phi''(\xi) + \dots$  setzt. Man erhält  $J = \sqrt{-\frac{2}{\Phi''(\xi)}}$ . Etwas mühsamer gewinnt man die höheren Näherungen; die nächste lautet:

$$J = \sqrt{-\frac{2}{\Phi''(\xi)}} \left\{ 1 + \frac{1}{8} \frac{\Phi^{IV}}{(\Phi'')^2} + \frac{1}{4} \frac{N\beta}{\xi} \frac{\Phi'''}{(\Phi'')^2} - \frac{\beta}{2\Phi''} + \dots \right\}.$$

Man übersieht den Charakter dieser Entwicklungen am besten, wenn man für  $\xi$  die Näherungsformeln (16) bis (18) einführt:

$$T > \Theta; \quad \alpha \ll 1; \quad J = \sqrt{\frac{T}{(T - \Theta)}} \left\{ 1 + \frac{1}{N} \left( \frac{\Theta}{2(T - \Theta)} - \frac{5}{4} \frac{\Theta^2}{(T - \Theta)^2} \right) + \dots \right\}.$$

$$T < \Theta; \quad \Theta - T \sim \Theta; \quad J = 1 + \frac{\Theta}{2NT} + \dots$$

$$\Theta - T \ll \Theta; \quad J = \sqrt{\frac{\Theta}{2(\Theta - T)}} \left\{ 1 + \frac{1}{N} \left( \frac{\Theta}{4(\Theta - T)} - \frac{5}{16} \frac{\Theta^2}{(\Theta - T)^2} \right) + \dots \right\}.$$



Es ist daher eine ausreichende Näherung, wenn man

$$(20) \quad \ln Z = \Phi(\xi) + \dots$$

setzt. Diese Reihen haben den gleichen Konvergenzcharakter wie die Entwicklungen für  $J$  in der Anmerkung 1, S. 679. Es sind stets Reihen nach Potenzen von  $\frac{1}{N} \left( \frac{\Theta}{T - \Theta} \right)^2$ , die wegen der Größe von  $N$  — außer in unmittelbarer Nähe des Curiepunktes — sehr gut konvergieren. Die Konvergenzgrenzen sind durch die Bedingung

$$|T - \Theta| \gg \frac{\sqrt{N}}{\Theta}$$

gegeben; die Entwicklungen versagen in einem Temperaturintervall um den Curiepunkt von der Größenordnung  $\Theta/\sqrt{N}$ .

Aus (20) lassen sich nun leicht die gesuchten physikalischen Größen bestimmen. Durch Differentiation nach  $\alpha$  erhält man das gesamte magnetische Moment

$$(21) \quad M = \mu \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \alpha} = N \mu \operatorname{tgh}(\alpha + \xi \sqrt{\beta}) = \frac{2 \xi \mu}{\sqrt{\beta}} = M_W,$$

also im Rahmen der Gültigkeit der Näherung (20) genau den aus der klassischen Theorie von Weiß folgenden Wert. Ferner gilt

$$(22) \quad E = \frac{\partial \ln Z}{\partial \left( -\frac{1}{kT} \right)} = -\mu H \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \alpha} - \frac{2k\Theta}{N} \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial \beta}.$$

Der erste Teil stellt die magnetische Energie  $MH$  dar, so daß dem zweiten Teil die mittlere innere Energie  $E_i$  entsprechen muß:

$$(23) \quad E_i = \overline{E}_i = -\frac{k\Theta\xi}{\sqrt{\beta}} \operatorname{tgh}(\alpha + \xi \sqrt{\beta}) = -kT\xi^2 = -\frac{fM^2}{2}.$$

Dies ist, wie es nach (21) sein muß, genau der Wert, den man mit den Formeln der klassischen Theorie von Weiß auf Grund der Thermodynamik bestimmt. Ein Vergleich mit (5) zeigt, daß in der betrachteten Näherung der Mittelwert von  $M^2$  mit dem Quadrat von  $M$  zusammenfällt, daß also die Schwankungen von  $M$ , die durch den Ansatz von (5) bzw. (6) bedingt sind, im allgemeinen keine Rolle spielen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß das oben beschriebene Modell im allgemeinen auf die Formeln der klassischen Theorie des Ferromagnetismus führt mit einem Fehler von der

Ist also  $T$  wesentlich von  $\Theta$  verschieden, so erhält man Entwicklungen nach  $1/N$ . In unmittelbarer Nähe des Curiepunktes kommt es auf die Größe von  $N \left( 1 - \frac{T}{\Theta} \right)^2$  an; Konvergenz besteht, wenn  $|\Theta - T| \gg \frac{\Theta}{\sqrt{N}}$ .



Größenordnung  $1/N$ . Nur in einem schmalen Temperaturgebiet um den Curiepunkt von der Größenordnung  $\Theta/\sqrt{N}$  treten Abweichungen von dieser Theorie auf, welche darin bestehen, daß der Übergang von dem ferromagnetischen in das paramagnetische Gebiet nicht in einem scharf definierten Punkt, sondern in einem Übergangsgebiet von der angegebenen endlichen Breite erfolgt. Versteht man dabei unter  $N$  die Zahl der Teilchen in einem Weißschen Bezirk und setzt  $N \sim 10^6$ , so erhält man für dieses Übergangsgebiet eine Breite von einigen Grad.

Da sich die experimentell gefundenen Abweichungen gegenüber den Aussagen der klassischen Theorie von Weiß in der Nähe des Curiepunktes über einen Temperaturbereich von 10—30 Grad erstrecken, kann also auch das vorliegende Modell die Verhältnisse am Curiepunkt nicht erklären. Es bleibt die Frage offen, ob andere Modelle diesbezüglich zu besseren Ergebnissen führen oder ob irgendwelche technischen Effekte u. dgl. zur Erklärung herangezogen werden müssen.

Königsberg, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 31. August 1938)

**Das Wiedemann-Franzsche Gesetz  
in Metallen beliebiger Kristallstruktur  
bei beliebigem Magnetfeld**

**Von J. Meixner**

Das Wiedemann-Franzsche Gesetz ist eine der einfachsten und allgemeinsten Folgerungen aus der Elektronentheorie der Metalle. Die bisherigen Beweise für kompliziertere Fälle (Verhältnis von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit im Magnetfeld<sup>1)</sup> erfordern jedoch eine Reihe von Voraussetzungen, die nicht oder nur annähernd erfüllt sind, während im einfachsten Fall des isotropen Metalls oder auch der bisher bekannten Metallstrukturen, die alle eine ausgezeichnete Hauptachse haben, keine besonderen Voraussetzungen über die Anisotropie der Wärmeschwingungen, über die Verteilung der Leitungselektronen im Raum der Wellenzahlen, und über die Anzahl und den Freiheitsgrad der Leitungselektronen zu machen sind<sup>2)</sup>. Auch sind die Rechnungen durchweg umfangreicher, als der Einfachheit und Allgemeinheit des Ergebnisses angemessen ist.

Es soll deshalb im folgenden ein sehr einfacher Beweis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes für beliebige Kristallstruktur bei beliebig gerichtetem und beliebig starkem Magnetfeld gegeben werden, der nur zwei notwendige Voraussetzungen macht.

I. Es existiert eine Stoßzeit  $\tau$  mit der Eigenschaft, daß eine Störung  $f - f_0$  der Fermiverteilung

$$(1) \quad f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E - \zeta}{kT}} + 1}$$

exponentiell mit der Zeit abklingt gemäß der Gleichung

$$(2) \quad \frac{\partial}{\partial t} (f - f_0) = - \frac{f - f_0}{\tau},$$

falls keine äußeren Einflüsse (elektrisches, magnetisches, thermisches Feld) wirksam sind.

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 256. 1937.

2) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 116. 1938.

Diese Voraussetzung ist immer erfüllt, wenn die Temperatur  $T$  oberhalb der Debyeschen charakteristischen Temperatur  $\Theta$  liegt, aber auch dann, wenn der Widerstand in der Hauptsache von Verunreinigungen oder bei Legierungen vom ungeordneten Zustand herrührt.

II. Die Temperatur  $T$  ist klein gegen die Entartungstemperatur  $\zeta/k$  ( $k$  = Boltzmannkonstante,  $\zeta$  = Grenzenenergie der Fermi-Verteilung) des Elektronengases. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen bei den erreichbaren Temperaturen gut erfüllt, weniger gut bei den Übergangsmetallen und bei Wismut.

Die statistische Fundamentalgleichung für die Verteilung der Leitungselektronen im Raum der Wellenzahlen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes  $\mathfrak{E}$ , eines magnetischen Feldes  $\mathfrak{H}$  und eines Temperaturgradienten lautet<sup>1)</sup>

$$(3) \quad f - f_0 = -\frac{e\tau}{\hbar} \left( \mathfrak{E} + \left[ \frac{v}{c} \mathfrak{H} \right], \text{grad}_k f \right) - \tau (v \text{ grad}_r f).$$

In dieser Gleichung steckt mit  $\tau$  bereits die Voraussetzung I.  $\text{grad}_k$  bzw.  $\text{grad}_r$  bedeutet, daß der Gradient bezüglich der Wellenzahlkomponenten  $k_i$  bzw. der Koordinaten  $x_i$  zu bilden ist.  $f_0$  ist die ungestörte Fermi-Verteilung (1). Die Stoßzeit  $\tau$  kann irgendwie von den  $k_i$  abhängen. Die Geschwindigkeit  $v$  eines Elektrons mit der Wellenzahl  $k_1, k_2, k_3$  berechnet sich aus der Energie  $E(k_1, k_2, k_3)$  zu

$$(4) \quad v = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E.$$

Auch die Energie wird als eine willkürliche Funktion der  $k_i$  angenommen.  $e$  = Elektronenladung  $< 0$ ,  $2\pi\hbar = h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.

$f$  bestimmt man aus (3) am einfachsten durch Einsetzen der Reihenentwicklung

$$(5) \quad f = f_0 + A_0 + A_1 + A_2 + \dots + B_0 + B_1 + B_2 + \dots$$

Die  $A_i$  sollen linear in den Komponenten von  $\mathfrak{E}$  und von  $\text{grad } T$  sein, während die  $B_i$  höhere Potenzen bzw. Produkte dieser Komponenten enthalten sollen.  $A_0$  sei ferner unabhängig von  $\mathfrak{H}$ ,  $A_1$  sei eine lineare,  $A_2$  eine quadratische Funktion der Komponenten von  $\mathfrak{H}$  usw. Dann wird durch Einsetzen in (3)

$$(6) \quad A_0 = -\frac{e\tau}{\hbar} (\mathfrak{E}, \text{grad}_k f_0) - \tau (v, \text{grad}_r f_0),$$

$$(7) \quad A_i = (\mathfrak{H} \cdot \Omega) A_{i-1} \quad \text{für } i = 1, 2, 3, \dots$$

1) Vgl. A. H. Wilson, Theory of Metals, Cambridge 1936, S. 158 und 159.

mit den Abkürzungen

$$(8) \quad \mathfrak{G}' = \frac{e \tau}{\hbar c} \mathfrak{G}; \quad \Omega = [\mathfrak{v}, \text{grad}_k];$$

also

$$(9) \quad f = f_0 + [1 + (\mathfrak{G}' \Omega) + (\mathfrak{G}' \Omega)(\mathfrak{G}' \Omega) + \dots] A_0 = f_0 + A A_0$$

mit

$$(10) \quad A = 1 + (\mathfrak{G}' \Omega) + (\mathfrak{G}' \Omega)(\mathfrak{G}' \Omega) + \dots$$

Den Ausdruck für  $A_0$  formen wir noch etwas um; unter Berücksichtigung von (4) und (1) wird

$$\text{grad}_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \hbar \mathfrak{v},$$

$$\text{grad}_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial T} \cdot \text{grad } T = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \left( \frac{E}{T} + T \frac{d}{dT} \left( \frac{z}{T} \right) \right) \cdot \text{grad } T.$$

Also

$$(11) \quad A_0 = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \left[ \left( e \mathfrak{G} - T \frac{d}{dT} \left( \frac{z}{T} \right) \text{grad } T, \mathfrak{v} \right) - \frac{E}{T} (\text{grad } T, \mathfrak{v}) \right].$$

Der elektrische Strom  $\mathfrak{J}$  und der Wärmestrom  $\mathfrak{B}$  zur Verteilung (5) berechnen sich bekanntlich durch Summierung über die von den einzelnen Elektronen getragenen Ströme zu<sup>1)</sup>

$$\mathfrak{J} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int e \mathfrak{v} (A A_0) d\tau_k,$$

$$\mathfrak{B} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int E \mathfrak{v} (A A_0) d\tau_k.$$

Die Integrationen erstrecken sich über den Raum der Wellenzahlen.

Wir führen nun die Abkürzungen

$$(12) \quad S_{ij,p} = - \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} v_i \tau E^p (A v_j) d\tau_k$$

ein;  $v_i, v_j$  sind Geschwindigkeitskomponenten. Den Tensor mit den Komponenten  $S_{ij,p}$  bezeichnen wir mit  $S_p$ . Dann wird<sup>2)</sup>

$$(13) \quad e \mathfrak{J} = S_0 \left( e \mathfrak{G} - T \text{grad } \frac{z}{T} \right) - \frac{1}{T} S_1 \text{grad } T,$$

$$(14) \quad e^2 \mathfrak{B} = S_1 \left( e \mathfrak{G} - T \text{grad } \frac{z}{T} \right) - \frac{1}{T} S_2 \text{grad } T.$$

1) Vgl. N. F. Mott u. H. Jones, *Theory of Metals and Alloys*, Oxford 1936. S. 305.

2) Die Ausdrucksweise  $\mathfrak{A} = S \mathfrak{B}$  bedeutet  $\mathfrak{A}_i = \sum_{k=1}^3 S_{ik} \mathfrak{B}_k$ .

Bei der Ableitung dieser Gleichungen ist zu beachten, daß die Operatoren  $\Omega$  und damit auch  $A$  mit jeder Funktion der Energie vertauschbar sind.

$S_0$  ist der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit bei festem  $\zeta$  und konstanter Temperatur. Die Gleichung

$$(15) \quad \mathfrak{J} = S_0 \mathfrak{E}$$

ist nach  $\mathfrak{E}$  auflösbar, denn es gehört zu vorgegebenem Strom  $\mathfrak{J}$  eine eindeutig bestimmte Feldstärke  $\mathfrak{E}$ . Die Auflösung nach  $\mathfrak{E}$  lautet  $\mathfrak{E} = S_0^{-1} \mathfrak{J}$ .  $S_0^{-1}$  ist der reziproke Tensor zu  $S_0$ .

Um den Wärmestrom im Temperaturgefälle zu bestimmen, setzen wir  $\mathfrak{J} = 0$  und erhalten dann aus (13) durch linksseitige Multiplikation mit  $S_0^{-1}$

$$e \mathfrak{E} - T \text{ grad } \frac{\zeta}{T} = \frac{1}{T} S_0^{-1} S_1 \text{ grad } T.$$

Einsetzen in (14) gibt

$$(16) \quad \mathfrak{R} = \frac{1}{e^2 T} (S_1 S_0^{-1} S_1 - S_2) \text{ grad } T.$$

Das ist der allgemeine Ausdruck für die Abhängigkeit des Wärmestroms vom Temperaturgefälle. Er läßt sich sehr vereinfachen durch Berücksichtigung der Tatsache, daß die Funktion  $\partial f_n / \partial E$  in (12) eine scharfe Zackenfunktion ist, d. h. daß der Abfall der Fermiverteilung bei gewöhnlichen Temperaturen auf einem Energiebereich von der Größenordnung einiger  $kT$  erfolgt. Integriert man nämlich in (12) erst über Oberflächen konstanter Energie, dann über die Energie  $E$  selbst, so ergibt sich

$$(17) \quad S_{ij, p} = - \int \frac{\partial f_n}{\partial E} S_{ij}(E) E^p dE$$

mit

$$(18) \quad S_{ij}(E) = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int v_i \tau (A v_j) \frac{d\Sigma}{|\text{grad}_k E|}$$

( $d\Sigma$  = Flächenelement). Durch Reihenentwicklung von  $S_{ij}(E) E^p$  nach Potenzen von  $E - \zeta$  erhält man aus (17)

$$(19) \quad S_p = S(\zeta) \cdot \zeta^p + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2}{d\zeta^2} [S(\zeta) \zeta^p] + \dots$$

$S(\zeta)$  ist der Tensor mit den Komponenten  $S_{ij}(\zeta)$ . Insbesondere ist

$$(20) \quad S_0 = S(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 S''(\zeta) + \dots$$

und

$$(21) \quad S_0^{-1} = \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 S^{-1}(\zeta) S''(\zeta) + \dots \right] S^{-1}(\zeta).$$

Daher wird der Tensor der thermischen Leitfähigkeit in erster Näherung

$$(22) \quad -\frac{1}{T e^2} (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_0^{-1} \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2) \approx \frac{\pi^2 k^2 T}{3 e^2} \mathbf{S}(\zeta),$$

während in derselben Näherung ( $\mathbf{S}_0 \approx \mathbf{S}(\zeta)$  wegen (20)) der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit  $\mathbf{S}(\zeta)$  ist; die beiden Tensoren sind zueinander proportional mit dem Proportionalitätsfaktor  $\frac{\pi^2 k^2 T}{3 e^2}$ . Die Beschränkung auf die erste Näherung in (22) ist möglich, so lange die Voraussetzung II. gilt.

Damit ist das Wiedemann-Franzsche Gesetz allgemein bewiesen.

Besonders bemerkenswert an diesem Beweis ist, daß man über die Art der Anisotropie von  $\tau$  und von  $E$  als Funktion der  $k_i$  keine Voraussetzung zu machen braucht. Die Kristallsymmetrien ziehen natürlich entsprechende Symmetrien in  $\tau$  und  $E$  nach sich. Diese werden aber zum Beweise nicht benötigt. Der Beweis würde also genau so verlaufen, wenn  $\tau$  etwa noch von  $\xi$  abhängig wäre.

Ist  $\xi = 0$ , so sind die Tensoren der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit bekanntlich beide symmetrisch<sup>1)</sup>. Da sie nach unserem Beweis auch zueinander proportional sind, so bedeutet das also auch, daß sie die gleichen Hauptachsenrichtungen haben. Das folgt für die bekannten Metallstrukturen, die alle eine ausgezeichnete Hauptachse haben, schon aus Symmetriegründen. Für andere Metallstrukturen, falls es solche gibt, würde das aus Symmetriebetrachtungen allein noch nicht folgen.

Unser Ergebnis geht über das von Kohler<sup>2)</sup>, abgesehen von seinen einschränkenden Voraussetzungen bezüglich der Verteilung der Elektronen im Raum der Wellenzahlen, noch insofern hinaus, als über die Richtung des Magnetfeldes zum Strom und zu den Kristallachsen keinerlei Voraussetzung gemacht wird, während Kohler nur transversale Magnetfelder behandelt.

Natürlich dürfen immer nur solche Werte der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit verglichen werden, bei deren Messung Kristallstäbe von der gleichen Orientierung zu den Hauptachsen benützt wurden, wobei das Magnetfeld in beiden Fällen dieselbe Orientierung zu den Hauptachsen und damit auch zum Kristallstab hatte.

Eine Folge der Proportionalität der Tensoren der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit ist der Zusammenhang zwischen

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 27. S. 201. 1936.

2) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 256. 1937.

Halleffekt und 1. Righi-Leduc-Effekt. Fließt der elektrische bzw. der thermische Strom in der  $x$ -Richtung und hat das Magnetfeld die  $z$ -Richtung, so ergibt sich für die Hallfeldstärke  $E_y$  bzw. das Righi-Leducsche Temperaturgefälle  $\partial T/\partial y$

$$(23) \quad R \sigma H_z = \frac{E_y}{E_x} = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{\frac{\partial T}{\partial x}}.$$

$R$  = Hallkonstante,  $\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit. Diese Beziehung sollte mit derselben Genauigkeit erfüllt sein, mit der das Wiedemann-Franzsche Gesetz gilt. Experimentell wird die Gl. (23) einigermaßen bestätigt, abgesehen von wenigen Ausnahmen (Bi)<sup>1)</sup>.

Für die elektrische Leitfähigkeit im Magnetfeld  $H$  ergibt sich für  $T > \Theta$  bei gleichbleibender Orientierung von Kristallachsen, Strom und Magnetfeld eine Abhängigkeit der Form<sup>2)</sup>

$$\sigma = \frac{1}{T} \varphi \left( \frac{H}{T} \right).$$

Für die thermische Leitfähigkeit folgt daher auf Grund des Wiedemann-Franzschens Gesetzes

$$\kappa = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} \cdot \varphi \left( \frac{H}{T} \right).$$

Diese Gleichung bedeutet, daß z. B. die Wärmeleitfähigkeit konstant bleibt, wenn man das Verhältnis  $H/T$  konstant hält.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die ganzen Überlegungen und damit das Wiedemann-Franzsche Gesetz auch dann richtig bleiben, wenn das Metall unter allseitigem äußeren Druck oder auch unter einseitigem Zug steht. Dadurch werden nur solche Größen geändert ( $E(k_i)$ ,  $\tau(k_i)$ ,  $\Theta$ ), von deren besonderer Gestalt das Wiedemann-Franzsche Gesetz unabhängig ist.

Über die Wärmeleitfähigkeit von Metallen im Magnetfeld bei höheren Temperaturen liegen kaum Messungen vor. Das liegt daran, daß bei hohen Temperaturen die relativen Änderungen der thermischen Leitfähigkeit durch ein Magnetfeld sehr gering sind. In tiefen Temperaturen, wo der Einfluß eines Magnetfeldes sehr viel größer ist, sind von Grüneisen<sup>3)</sup> sehr interessante Ergebnisse gefunden worden. Zwar gilt dort nicht mehr das Wiedemann-

1) Vgl. W. Meißner, Handb. d. Experimentalphys. XI/2, S. 383.

2) Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. 24/2, 2. Aufl. S. 574.

3) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 219. 1938.

Franzsche Gesetz für das Verhältnis vom elektrischen zum thermischen Widerstand; es gilt aber mit Recht guter Annäherung bei allen untersuchten Metallen (Pt, Ag, Cu, W im transversalen Magnetfeld) für das Verhältnis der Unterschiede der Widerstände mit Feld und ohne Feld. Wenn diese Beobachtungen auch bei tiefen Temperaturen gemacht sind, so sprechen sie doch auch für die Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes bei hohen Temperaturen.

#### Zusammenfassung

Für das Wiedemann-Franzsche Gesetz bei beliebiger Kristallstruktur und bei beliebig starkem und beliebig orientiertem Magnetfeld wird ein einfacher Beweis gegeben. Für seine Gültigkeit braucht dabei nur vorausgesetzt zu werden, daß  $T > \Theta$  und daß die Entartungstemperatur des Elektronengases im Metall genügend hoch ist.

Gießen, Institut für theoretische Physik, 1. November 1938.

(Eingegangen 2. November 1938)